



**Universidade de
Aveiro
2009**

Departamento de Física

**Ricardo Gonçalves
Carvalho**

**Fibras de mulite crescidas pela técnica de fusão
de zona com laser**



**Universidade de
Aveiro
2009**

Departamento de Física

**Ricardo
Gonçalves
Carvalho**

**Fibras de mulite crescidas pela técnica de
fusão de zona com laser**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física e do Doutor. Rui Ramos Ferreira e Silva, Professor Associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

AGRADECIMENTOS

Quero dedicar este espaço a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, uma vez que uma obra desta natureza requer o envolvimento de várias pessoas e não é fruto de um só elemento.

Este trabalho só foi possível graças à colaboração e disponibilidade de todos aqueles que me concederam um pouco do seu tempo. Assim agradeço:

- ❖ Aos Docentes Doutora Florinda Costa e Doutor Rui Silva que me orientaram o trabalho. Estou-lhes profundamente grato pela mais-valia das suas sugestões e exigência, bem como pela atenção que sempre mostraram para as dúvidas que foram surgindo;
- ❖ Agradeço também ao Dr. António Fernandes pela orientação nas diferentes etapas do trabalho, pela receptividade, simplicidade, prontidão e colaboração, sempre que solicitada;
- ❖ À minha família que sempre se mostrou disponível, incentivando-me, ajudando-me, encorajando-me e apoiando-me;
- ❖ Aos meus amigos pela disponibilidade e preocupação;
- ❖ A um conjunto de pessoas que me apoiaram com os meios técnicos;

Para todos estes e para aqueles que aqui, expressamente, não foram mencionados, um simples mas reconhecido Obrigado.

o júri

presidente

Prof. Dr. João de Lemos Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

orientador

Prof^a. Dr^a. Florinda Mendes da Costa

Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Rui Ramos Ferreira e Silva

Professor Associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

arguente

Prof^a. Dr^a. Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

palavras-chave

Mulite, fibras, fusão de zona com laser, propriedades mecânicas.

resumo

O presente trabalho teve como objectivo o crescimento de fibras de mulite $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pela técnica de fusão de zona com laser a diferentes velocidades e respectiva caracterização estrutural e mecânica.

Os resultados obtidos mostram que as fibras crescidas a menor velocidade, 10mm/h, são monocristalinas, sendo as fibras crescidas a velocidades superiores (40 e 100mm/h) policristalinas. A microestrutura das fibras policristalinas é celular, com um elevado grau de orientação [001] segundo o eixo da fibra. A textura e anisotropia das fibras foi caracterizada por microscopia electrónica de varrimento, difracção de raios-X e espectroscopia Raman.

Realizaram-se ensaios de resistência à flexão em quatro pontos e indentação Vickers à temperatura ambiente. Os resultados obtidos mostram que as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelo estado de tensão residual das fibras, em particular nas crescidas a menor velocidade. Os valores da resistência à flexão são superiores para as fibras policristalinas crescidas à maior velocidade, tendo sido o maior valor obtido de 827MPa. As fibras monocristalinas não excederam os 579MPa. A microdureza Vickers e a tenacidade à fractura por indentação nestes materiais situam-se no intervalo 10,8-13,4GPa e $4,9\text{-}6,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, respectivamente.

keywords

Mullite, fiber, laser floating zone, mechanical properties.

abstract

The main purpose of this work was to investigate the growth of $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mullite fibres by the laser floating zone technique at different speeds and to characterize them mechanically and structurally.

The fibres grown at 10mm/h are single crystals, where fibres grown at higher speeds (40 and 100mm/h) are polycrystalline with a cellular microstructure. The fibres are highly [001] textured with respect to the fibre axis. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy were the main characterization techniques.

Four point bending strength and Vickers indentation were performed at room temperature. Results shown that the mechanical properties were strongly influenced by the residual stress state, mainly in the case of slowest pulled. A bending strength of 827MPa was the largest value, being obtained for the polycrystalline fibre grown at the highest speed, whereas the single crystal fibres exhibit a lower values of 579MPa. Vickers microhardness and indentation fracture toughness showed values in the range of 10.8-13.4GPa and 4.9-6.5MPa.m^{-0.5}, respectively.

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1 Mulite.....	2
2.1.1 Estrutura cristalina da mulite $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	2
2.1.2 Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	3
2.1.3 Propriedades da mulite	5
2.1.4 Aplicações da mulite.....	8
2.2 Fusão de zona com laser	9
2.3 Técnicas de crescimento de fibras de mulite	12
3. Procedimento Experimental	14
3.1 Preparação dos precursores.....	14
3.2 Crescimento de fibras pela técnica fusão de zona com laser.....	14
3.3 Caracterização física e microestrutural.....	16
3.3.1 Difracção de raios-X.....	16
3.3.2 Espectroscopia Raman	17
3.3.3 Microscopia electrónica de varrimento	17
3.4 Propriedades de Mecânicas.....	17
3.4.1 Ensaio de Flexão.....	17
3.4.2 Módulo de Young	18
3.4.3 Microdureza.....	18
3.4.4 Tenacidade à fractura por indentação.....	19
4. Apresentação de Resultados	20
4.1 Crescimento das fibras	20
4.2 Caracterização macroscópica das fibras.....	23
4.3 Difracção de raios-X.....	24
4.4 Microscopia electrónica de varrimento.....	28
4.4.1 Superfície polida	28
4.4.2 Superfície de fractura.....	30
4.5 Espectroscopia Raman	32
4.6 Propriedades mecânicas	34
5. Discussão.....	38
5.1 Microestrutura e desenvolvimento de fases.....	38
5.2 Propriedades mecânicas	41
6. Conclusões	44
7. Bibliografia.....	46

1. Introdução

O objectivo do presente trabalho é produzir fibras mono e policristalinas de mulite pela técnica de fusão de zona com laser. A mulite é um material que tem sido intensivamente estudado nas últimas décadas devido, sobretudo, ao seu comportamento mecânico a altas temperaturas. A mulite é essencialmente utilizada em aplicações estruturais devido ao seu elevado ponto de fusão, resistência à ruptura e boa estabilidade química. Com a aplicação da técnica de fusão de zona com laser pretende-se beneficiar dos elevados gradientes de temperatura característicos desta técnica para promover o crescimento de fibras de mulite mono e policristalinas texturadas, com vista a aplicações mecânicas e ópticas.

A análise física e microestrutural das fibras é realizada com base na espectroscopia Raman, na microscopia electrónica de varrimento e na difracção de raios-X. Com a espectroscopia Raman pretende-se obter, essencialmente, informação estrutural do material, sendo a natureza das fases presentes nas fibras e o seu carácter mono ou policristalino obtido com a difracção de raios-X. A microscopia electrónica de varrimento permitirá visualizar o alinhamento das diferentes fases e saber qual a sua composição química.

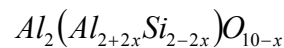
As propriedades mecânicas estudadas no âmbito deste trabalho são a resistência à flexão, a microdureza, o módulo de Young e a tenacidade à fractura, todas realizadas à temperatura ambiente. Pretende-se compreender como variam aquelas propriedades mecânicas com alguns dos parâmetros de crescimento, nomeadamente com a velocidade de crescimento, o sentido da rotação da fibra e do precursor e o sentido do crescimento. Os testes de resistência à flexão são realizados utilizando o método da flexão em quatro pontos. As medidas de tenacidade à fractura são efectuadas com base nas fissuras desenvolvidas a partir das indentações utilizadas para determinar a microdureza Vickers.

Este documento está dividido em quatro partes. Na primeira parte faz-se uma apresentação do material em estudo, das propriedades do mesmo e do método de fusão de zona com laser, descrevendo-se os parâmetros que influenciam o crescimento e os seus princípios físicos. Na segunda parte do trabalho é dada importância ao procedimento experimental, descrevendo-se o equipamento usado para o crescimento de fibras e referindo-se as técnicas utilizadas na sua caracterização. Na terceira parte são apresentados os resultados experimentais do estudo das características física e microestruturais e das propriedades mecânicas das fibras. Por último, são discutidos os resultados obtidos e feita a correlação com os parâmetros de crescimento.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Mulite

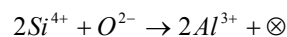
Mulite é o nome dado em mineralogia à única fase sólida estável do sistema binário Al_2O_3 - SiO_2 , a qual só se encontra na natureza na ilha de Mull ao largo da costa oeste da Escócia. A mulite apresenta geralmente uma cor bege ou transparente, sendo uma solução sólida constituída por alumínio, silício e oxigénio, de fórmula química:



Existem estequiometricamente duas formas, uma rica em sílica ($3\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2SiO_2 ou $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e outra rica em alumina ($2\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 ou Al_4SiO_8), que correspondem a $x = 0,25$ e $x = 0,4$ respectivamente. A mulite $3\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2SiO_2 (abreviadamente designada por 3/2) é vulgarmente encontrada aquando dos processos de sinterização e sol-gel, enquanto que alumina $2\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 (2/1) é produzida a partir de um fundido [1-3]. A composição nominal usada no presente trabalho corresponde ao segundo tipo, 2/1.

2.1.1 Estrutura cristalina da mulite $2\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2

A estrutura cristalina da mulite $2\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 foi estudada por Burnham em 1964, Durovic em 1969 e mais recentemente em 1986 por Angel e Prewitt [1, 4-7]. A rede cristalina é ortorrômbica, figura 1, com grupo espacial de simetria Pbam , sendo as dimensões da célula unitária $a = 0,75795\text{nm}$, $b = 0,7683\text{nm}$ e $c = 0,2888\text{nm}$. Na figura 1 pode observar-se que a mulite é constituída por octaedros de AlO_6 nos vértices e no centro da célula unitária, paralelamente ao eixo c . Estas unidades estão unidas por tetraedros de AlO_4 ou de SiO_4 , formando cadeias, também paralelas ao eixo c e com átomos de alumínio e silício distribuídos aleatoriamente [2]. Burnham em 1964 sugeriu que a mulite apresentava defeitos na sua estrutura cristalina, uma vez que as cadeias de AlO_6 estão ligeiramente distorcidas [8]. A substituição dos iões de silício pelos de alumínio origina lacunas de oxigénio (\otimes) para garantir a neutralidade resultante do balanço de cargas [5, 8, 9]:



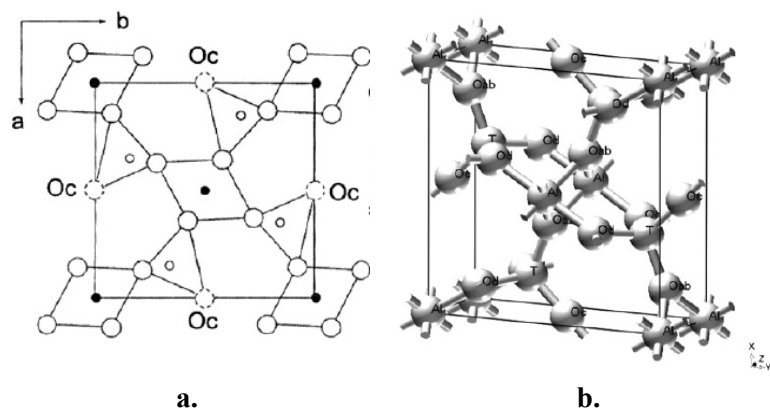


Figura 1: Representação da estrutura da mulite $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ proposta por Angel e Prewitt em 1986, **a.** Projecção segundo a direcção c. **b.** Estrutura 3D.

○ (Si com coordenação octaédrica), ● (Al/Si com coordenação tetraédrica), O (posição de oxigénio ocupada) e ○ (lacuna de oxigénio) [6].

2.1.2 Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

A alumina e a sílica são minerais muito importantes para a indústria dos materiais cerâmicos, daí a importância de conhecer em pormenor o diagrama de fases binário que estes constituem. O diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tem sofrido algumas alterações ao longo dos tempos devido sobretudo a algumas dificuldades experimentais, nomeadamente às elevadas temperaturas exigidas, à volatilidade da sílica, e às velocidades de reacção lentas entre os reagentes que conduziram não só a diferentes resultados como a diferentes interpretações desses mesmos resultados. De seguida vai ser apresentado um pequeno resumo cronológico dos principais desenvolvimentos que o diagrama de fases sofreu [1, 4, 10].

Data	Autor	Trabalho
1909	Shephard et al.	Publicaram o primeiro diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, onde o único composto era a silimanite (Al_5SiO_5). Mais tarde demonstraram que este composto é metaestável nas condições PTN e estável a pressões elevadas.
1924	Bowen e Grieg	Divulgaram o primeiro diagrama de fases onde a mulite foi incluída como uma fase estável à temperatura ambiente. Para além disso, referiram que a mulite fundia incongruentemente à temperatura de 1828°C , no entanto não indicaram o intervalo de solução sólida no qual isto acontece.
1950/1951	Bauer et al.	Cresceram mulite monocristalina com a composição 83% Al_2O_3 pela técnica de fusão com chama. No entanto permanece-

		ram as dúvidas quanto ao facto da mulite fundir incongruente-mente.
1951	Toropov e Galakhov	Descreveram um diagrama onde a mulite fundia congruente-mente.
1954	Shears e Archibald	Revelaram um diagrama onde a solução sólida de mulite pode ser encontrada no intervalo $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ até $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, isto a uma temperatura inferior a 1600°C . Além disto, a mulite fundia incongruente-mente aos 1810°C .
1962	Aramaki e Roy	Apresentaram também um diagrama com uma fusão congruente e a solução sólida no intervalo 71,8 até 74,3 wt% Al_2O_3 .
1972	Davis e Pask	Realizaram estudos de difusão e determinaram que a solução sólida da mulite estaria no intervalo 71,0-74,0 wt% Al_2O_3 . Este intervalo foi determinado recorrendo a uma microsonda e analisando a mulite que cresceu na interface da safira.
1974	Guse e Mateika	Cresceram mulite monocristalina com a composição $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, com o intervalo de solução sólida 75 até 77,3 wt% em Al_2O_3 . A mulite $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ (71,8 wt% Al_2O_3) não foi observada.
1975	Aksay e Pask	Realizaram estudos de difusão a temperaturas superiores a 1800°C , o que suportou a ideia da fusão incongruente da mulite.
1980	Shindo et al.	Cresceram fibras de mulite monocristalina todas com a composição $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. A mulite apresentou em todos os casos fusão incongruente.
1983	Prochazka e Klug	Propuseram a fusão congruente e o deslocamento da região de solução sólida para valores com maior percentagem de Al_2O_3 para temperaturas superiores a 1600°C .
1986	Prochazka, Klug e Doremus	Descreveram a fusão incongruente da mulite à temperatura de 1890°C , e deslocaram ambas as fronteiras da região correspondente à solução sólida da mulite (a temperaturas superiores ao ponto eutético de 1587°C). Este diagrama de fases parece conciliar a maioria dos fenómenos observados por outros trabalhos no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e é apresentado na figura 2.

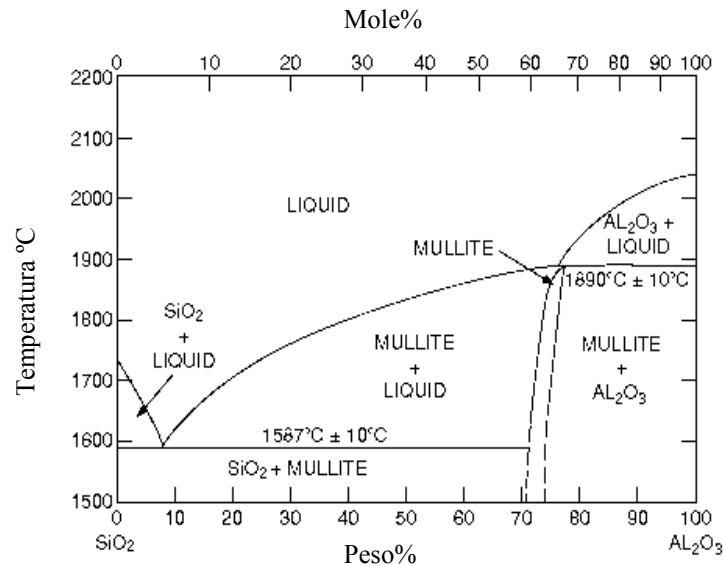


Figura 2: Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ publicado por F. Klug, S. Prochazka e R. Doremus (1987) [11].

2.1.3 Propriedades da mulite

A mulite é um excelente material refractário que pode ser obtido a baixo custo, uma vez que as matérias-primas que a constituem são facilmente obtidas e a preços razoáveis. Possui excelentes propriedades a altas temperaturas tais como resistência ao choque e fadiga térmica devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmico.

A tabela 1 resume um conjunto importante de propriedades da mulite sinterizada e da mulite monocristalina.

Tabela 1: Algumas propriedades da mulite, registadas à temperatura ambiente [10, 11].

	Mulite sinterizada	Mulite monocristalina
Densidade (g/cm^3)	3,156	3,096
Módulo de Young (GPa)	227,5	224,7
Coeficiente de Poisson	0,28	0,2787
Tenacidade à fractura ($\text{MPa.m}^{-0,5}$)	2,8	
Resistência à flexão (MPa)	360-440	
Resistência à compressão (MPa)	1310	480 (1400°C)
Dureza Vickers (GPa)	10 -15	15
Coeficiente de expansão térmico ($\times 10^{-6}\text{K}$)	4,4-6,0	
Condutividade térmica (W/m.K)	6	
Constante Dielétrica (1MHz)	6,7 – 7,5	
Resistividade eléctrica ($\Omega.\text{cm}$)	10^{14}	

As propriedades mecânicas da mulite são piores à temperatura ambiente do que as de outros cerâmicos como por exemplo a alumina, a zircônia, o carboneto de silício e o nitreto de silício. No entanto, a altas temperaturas este comportamento inverte-se. Na figura 3 estão representadas a resistência à flexão e a tenacidade à fratura em função da composição em alumina à temperatura ambiente e a 1300°C. O comportamento semelhante das duas grandezas com a temperatura é justificado, por parte dos autores, microestruturalmente com base no importante papel que as fronteiras de grão vítreas desempenham a altas temperaturas [4].

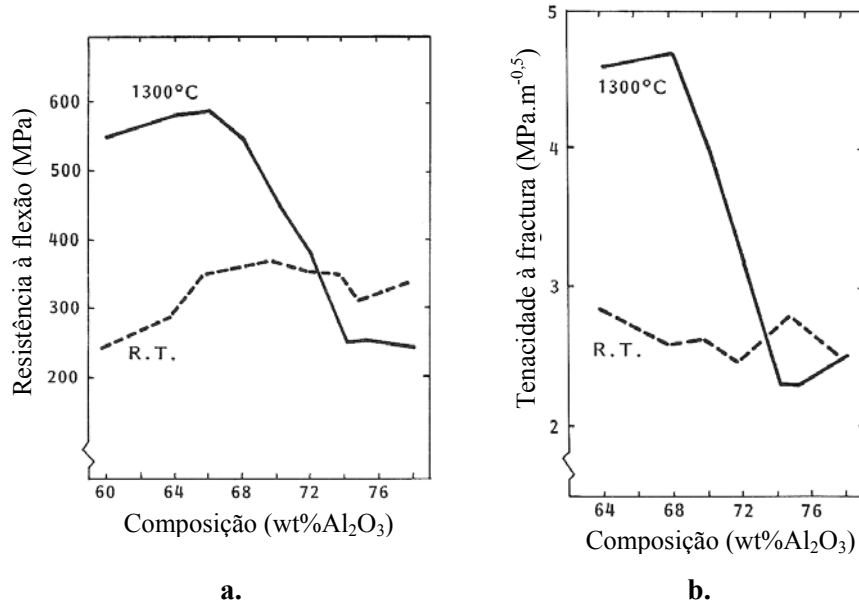


Figura 3: Resistência à flexão (a.) e tenacidade à fratura (b.) em função da composição em alumina. Os valores foram registados à temperatura ambiente e a 1300°C [10].

Kollenberg e Schneider (1989) e Kriven et al. (2004) mediram a diferentes temperaturas a microdureza de monocristais de mulite com a composição 2Al₂O₃-SiO₂ [10]. A dependência da microdureza em função da temperatura pode ser expressa através da seguinte expressão [1];

$$H = \frac{H_0}{e^{-\gamma T}} \quad (1)$$

onde H é a dureza a uma determinada temperatura, H₀ é a dureza a 0K, γ é uma constante do material e T é a temperatura. Eles sugeriram que a complexa estrutura cristalina da mulite e as deslocamentos nela existentes contribuem fortemente para os elevados valores de dureza a alta temperatura, conforme pode ser observado na figura 4. Daí que o efeito da temperatura na microdureza da mulite, quando comparada com a α -alumina (α -Al₂O₃) e o carboneto de silício (SiC), seja muito menos significativo, como se pode observar na mesma figura. À temperatura ambiente a dureza da mulite cerâmica é 15GPa, enquanto para α -alumina e o carboneto de silício é superior, respectivamente 19GPa e 29GPa. No entanto, por causa da baixa dependência da temperatura, a mulite já apresenta

a 300°C um valor de dureza superior ao da α -alumina. O mesmo acontece aos 1000°C, quando o valor de dureza da mulite passa a ser melhor que a do carboneto de silício.

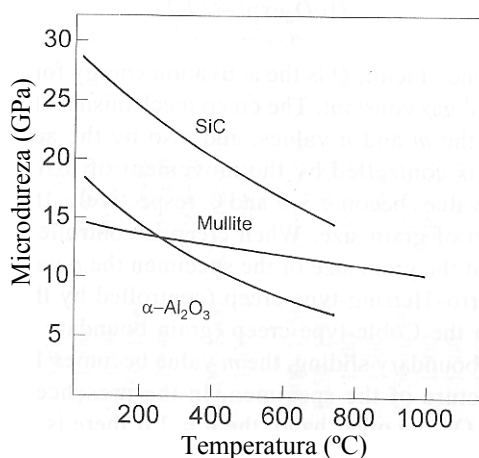


Figura 4: Microdureza em função da temperatura para três materiais diferentes: mulite, carboneto de silício e α -alumina [1].

Dokko et al. (1977), apresentaram valores de resistência à fluência para a mulite monocristalina, submetendo-a a uma tensão de compressão de 480MPa, à temperatura de 1400°C, durante 200h. Os resultados não revelaram deformação plástica [10]. A elevada resistência à compressão no caso da mulite monocristalina e a baixa difusão da mulite policristalina aponta para que a mobilidade dentro da estrutura seja baixa. Dokko et al. atribuíram a alta resistência à fractura da mulite à "complexidade" da estrutura cristalina.

É de destacar ainda o bom comportamento químico deste material, uma vez que resiste à maioria dos ataques químicos, sendo resistente à oxidação e ao ataque em diferentes atmosferas. A mulite apresenta elevada resistência à corrosão em meios ácidos, sendo a única exceção o ácido fluorídrico. Em meios alcalinos o comportamento é precisamente o oposto. De uma maneira geral, a mulite também apresenta boa resistência à corrosão em ambientes gasosos, mesmo a temperaturas elevadas. Herbell (1998), estudou a resistência à degradação da mulite quando exposta a hidrogénio a uma temperatura de 1250°C. A menor degradação deve-se sobretudo à decomposição das fronteiras de grão vítreas. A mulite mostra também uma boa resistência a sais fundidos, como são exemplo, soluções alcalinas de carbonetos, nitratos e sulfatos, no entanto a sua estabilidade é baixa em soluções de hidróxido de sódio e de potássio [10].

Relativamente às propriedades ópticas da mulite, estas foram pela primeira vez relatadas por Troger (1982). Prochazka e Klug (1983) prepararam pela primeira vez mulite opticamente transparente. Os índices de refração medidos foram $\alpha = 1,630 - 1,670$, $\beta = 1,636 - 1,675$ e $\gamma = 1,640 - 1,691$, o que corresponde a uma birrefringência de $0,010 - 0,029$. A transmitância da mulite para

comprimentos de onda superiores a $5\mu\text{m}$ é considerada muito boa, sendo superior a 95%, para um comprimento de onda de $3\mu\text{m}$ [10]. Contudo, as propriedades ópticas da mulite são fortemente influenciadas pela sua composição em alumina, ou pela incorporação de alguns iões.

2.1.4 Aplicações da mulite

A mulite, tradicionalmente utilizada como refractário, ganha cada vez mais importância em outras áreas como a electrónica, a óptica e as aplicações estruturais a altas temperaturas.

Como refractário a mulite apresenta como vantagens ter um elevado ponto de fusão (1890°C), excelente resistência à ruptura, elevada resistência ao choque térmico, resistência à explosão, associado a um baixo coeficiente de expansão térmica. Apresenta ainda a vantagem de ser muito bom isolante eléctrico e excelente isolante térmico, devido à sua baixa condutividade térmica. A indústria produtora de aços é o maior consumidor de mulite como material refractário. Os tijolos de mulite têm sido frequentemente utilizados no revestimento da parte superior dos fornos de fundição. Na indústria do vidro é utilizada nos tanques onde o vidro é fundido e nas câmaras onde é moldado.

A mulite é um dos materiais mais promissores, devido à sua durabilidade quando sujeita a diferentes condições ambientais, compatibilidade química, e com um coeficiente de expansão térmico semelhante ao do carboneto de silício. Na forma de revestimentos a mulite também é aplicada por pulverização de plasma em matrizes de carboneto de silício fornecendo algum grau de resistência à corrosão em ambientes industriais corrosivos.

Na área das aplicações ópticas o grande interesse reside na produção de janelas para as regiões do infravermelho e visível, em ambientes a elevadas temperaturas. Wojtowicz Lempicki (1988) estudou a aplicabilidade da mulite em janelas para materiais luminescentes [10].

Na electrónica, a temperatura a que os equipamentos estão sujeitos é um dos maiores problemas no que diz respeito ao desempenho dos equipamentos. Daí que, cada vez mais, se use o nitreto de alumínio como substrato e a mulite como protecção do substrato. Estes dois materiais são usados em conjunto uma vez que apresentam coeficientes de expansão térmicos muito próximos.

A mulite porosa encontra uma importante aplicação em filtros e equipamentos para a catálise. Beneficia mais uma vez do facto de suportar elevadas temperaturas e ser pouco reactiva em ambientes oxidantes. Outra importante aplicação para mulite porosa, a qual está relacionada com a sua elevada resistência à corrosão e elevada resistência mecânica, são os filtros para gases sujeitos a altas temperaturas, como são exemplo, os fornos de combustão, incineradoras e centrais eléctricas.

2.2 Fusão de zona com laser

O objectivo das técnicas de fusão é crescer fibras mono ou policristalinas a partir dum fundido, com composições bem determinadas, elevada orientação cristalina, baixo grau de impurezas e com um diâmetro uniforme. A maioria dos materiais são anisotrópicos por isso as técnicas de orientação preferencial são muito importantes, pois permitem um incremento das suas propriedades físicas. Alguns dos métodos mais conhecidos para crescer fibras são: método Bridgman, método de Czochralski, fusão de zona com laser e *micro-pulling down*.

As técnicas de fusão de zona estão entre as mais usadas, pois permitem fundir apenas uma pequena zona do material com recurso a uma fonte de calor, a qual poderá ser um laser ou uma lâmpada de halogéneo ou mercúrio. O aquecimento poderá ainda ser feito por indução. A fusão de zona permite controlar a distribuição das impurezas ou solutos em materiais cristalinos, uma vez que a região fundida se move através do material sólido, facilitando a distribuição controlada dos elementos durante o seu crescimento. O produto final desta técnica é denso e homogéneo.

No presente trabalho, o processamento foi feito recorrendo à técnica de fusão de zona, usando como fonte de calor, um laser de CO₂, daí a designação fusão de zona com laser (laser floating zone - LFZ). A primeira vez em que se usou um laser como fonte de energia para criar o fundido data de 1969 por Eickhoff e Gros e em 1970 por Gasson e Cockayne [12]. O laser é a fonte de aquecimento mais prática, pois permite uma focagem em zonas mais pequenas o que favorece os elevados gradientes de temperatura. A zona fundida pode percorrer o material tanto por deslocamento deste como do laser.

O princípio de funcionamento da técnica LFZ permite que o feixe laser crie uma zona fundida no topo duma barra de alimentação, onde é mergulhada a semente e a qual ao ser puxada permite que a fibra cresça a partir do fundido, figura 5.

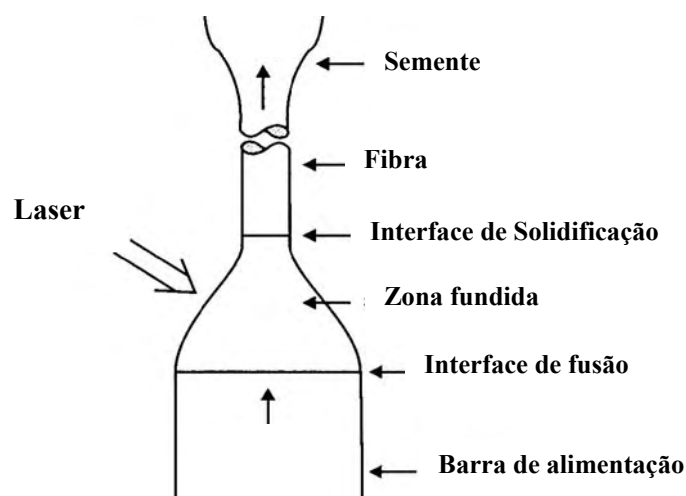


Figura 5: Ilustração das várias regiões envolvidas no crescimento pela técnica LFZ [13].

A estabilidade dimensional da fibra durante o seu crescimento é fundamental, pelo que parâmetros como a altura e o volume da zona fundida têm de ser mantidos constantes. Para isso, é necessário que determinados requisitos sejam devidamente verificados, tais como: conservação da massa, temperatura da região fundida, velocidade de alimentação e crescimento.

Na técnica LFZ o gradiente de temperatura na interface fundido/fibra é mais acentuado do que em qualquer outra técnica de crescimento, podendo variar desde 10^3 - 10^4 °C/cm [14]. Esta característica permite crescer materiais a velocidades elevadas, assim como promover o alinhamento dos cristais. Esta técnica possibilita ainda obter, em alguns materiais, fases metaestáveis de elevada temperatura e fases de fusão incongruente. Contudo, os elevados gradientes térmicos também acarretam algumas desvantagens, como elevado *stress* térmico que reduz significativamente o diâmetro máximo do cristal que pode ser crescido sem fissuras. Também o facto de toda a potência do laser estar concentrada numa região muito pequena pode levar à evaporação de alguns componentes.

Feigelson (1986) demonstrou que durante o crescimento de fibras a partir de um fundido os factores considerados primordiais para um crescimento estável são a conservação da massa e a forma da zona fundida. Devem ainda ser considerados o tipo de fusão do material (congruente ou incongruente) e a segregação na interface de solidificação dos diferentes elementos químicos [12].

O crescimento de fibras em condições de estabilidade, ou seja, considerando o diâmetro da fibra o mais uniforme possível, requer que a altura e o volume da zona fundida se mantenham constantes. A partir da diferença de densidades entre o fundido e a fibra estabelece-se uma relação para o diâmetro das fibras:

$$R = \sqrt{R_0^2 \frac{v_f}{v_a}} \quad (2)$$

onde, R representa o raio da fibra, R_0 raio da semente, v_f e v_a dizem respeito à velocidade de crescimento da fibra e da semente, respectivamente [12].

A concentração de um determinado elemento químico ao longo do eixo da fibra $C(z)$, a partir do início da solidificação, é expressa matematicamente por:

$$C(z) = C_0 \left[1 - (1 - k_0) e^{\left(\frac{k_0}{l_z} \right) z} \right] \quad (3)$$

onde k_0 representa o coeficiente de segregação em condições de equilíbrio ($k_0 = C_s/C_l$, onde C_s é a composição do sólido, C_l é a composição do líquido), l_z o comprimento da zona fundida e C_0 a concentração do elemento químico em estudo na barra de alimentação [15].

O balanço de energias é efectuado entre as interfaces de fusão e solidificação, e pode ser expresso com a seguinte equação:

$$\rho_s \Delta H_f v + k_L G_L = k_S G_S \quad (4)$$

onde ρ_s é a densidade do sólido, ΔH_f é o calor latente de fusão, k_L e k_S são as condutividades térmicas da fase líquida e sólida respectivamente, G_L e G_S são o gradiente de temperaturas da fase líquida e sólida, na interface de solidificação. Os elevados gradientes de temperatura G_S permitem o crescimento de fibras de diâmetros reduzidos, permitindo também que se possam crescer fibras a velocidades de crescimento elevadas [12].

O princípio de estabilidade capilar está subjacente a muitas técnicas de crescimento de fibras. Na figura 6 estão representados duas técnicas de crescimento de fibras por fusão de zona, cuja diferença reside no facto da fibra crescida ter o mesmo diâmetro do pedestal ($R=R_0$) ou ter menor ($R<R_0$).

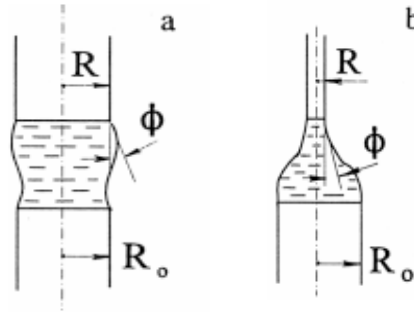


Figura 6: Princípios de estabilidade capilar no crescimento de cristais pelas técnicas: **a.** zona fundida ($R=R_0$) **b.** crescimento por pedestal ($R<R_0$) [12].

Em ambas as situações para crescer uma fibra com um diâmetro constante é necessário que o ângulo crítico, ϕ , definido em condições de equilíbrio termodinâmico, na interface de solidificação entre a fibra/líquido, seja mantido constante durante todo o processo. O ângulo em causa não depende da velocidade de crescimento, do diâmetro da fibra ou do comprimento da zona fundida, mas sim da gravidade. Flutuações no ângulo crítico levam a oscilações no menisco e a instabilidades que podem conduzir a variações no diâmetro da fibra [12].

Kim et al. (1979) estudaram o comprimento máximo da zona fundida, l_{max} , para a técnica de fusão de zona com laser, tendo chegado à equação 5. Os autores ao definirem a equação estabeleceram como condição que o raio da fibra (R) e da semente (R_0), sejam iguais [12].

$$l_{max} = \pi D \quad (5)$$

Na expressão anterior D representa o diâmetro da fibra.

Tatarchenko (1994), demonstrou que no caso da técnica de crescimento a partir de um pedestal, onde $R<R_0$, a estabilidade capilar é dada por $R>R_0/2$. Em particular, na técnica de “*Laser Heated Pedestal Growth*” (LHPG) v_f/v_a pode alcançar razões que vão desde 1/3 até 1/2. Tange et al. desco-

briu empiricamente que o comprimento máximo para que o crescimento ocorra em estabilidade é dada por

$$l_{\max} = \frac{3}{2}(R + R_0) \quad (6)$$

2.3 Técnicas de crescimento de fibras de mulite

A mulite já foi crescida pelas técnicas de Czochralski [1, 4, 10], fusão de zona com arrefecimento lento (*slow cooling float zone*) [1, 4] e fusão de zona com laser [16].

Mateika e Guse (1974) utilizando o método de Czochralski, conseguiram obter monocristais de mulite, com a composição $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e com um tamanho médio de 20-50mm. Os monocristais foram crescidos a 1,5mm/h e com uma velocidade de rotação de 10rpm, usando como semente mulite monocristalina. O crescimento deu-se numa atmosfera de N_2 a 1850°C [4]. Face ao sucesso em crescer monocristais de mulite $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com grandes dimensões, os autores do trabalho realizaram um estudo sobre a estrutura cristalina, as propriedades eléctricas e dureza dos monocristais obtidos. Verificaram que a estrutura cristalina da mulite $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é anisotrópica, apresentando na sua estrutura defeitos, que dependem do número e distribuições dos espaços vazios existentes. Encontraram uma energia de hiato para a mulite de $7,7 \pm 0,2\text{eV}$, o que prova que a mulite é um bom isolador eléctrico. Quanto às propriedades mecânicas mediram a dureza Knoop segundo três direcções diferentes [100], [010] e [001], para isso cortaram e poliram discos com 1 mm de espessura por 10 mm de diâmetro [4]. O intervalo de dureza determinado segundo a direcção [100] é 13,9-14,9GPa [4, 28].

Shindo (1980) conseguiu obter mulite monocristalina com um tamanho médio de 5mm de diâmetro por 70mm de comprimento, através do método “*slow cooling float zone*”. O equipamento utilizado incorporava como fonte de aquecimento uma lâmpada de halogéneo de 3,5kW [1, 4]. O estudo realizado permitiu compreender a influência da composição no crescimento de monocristais de mulite. As composições estudadas foram $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$. No caso particular da composição $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ os cristais eram transparentes para velocidades de crescimento até 1mm/h, acima dessa velocidade tendiam a ficar opacos. Durante a primeira fase de crescimento, aproximadamente 5mm, a fase que solidifica é Al_2O_3 , e só depois cresce a mulite. Na fase inicial do crescimento da mulite encontraram muitas fronteiras de grão, cujo número vai diminuindo gradualmente, enquanto o tamanho dos grãos aumenta. Neste trabalho foi ainda detectada a presença de vidro rico em SiO_2 .

Sayir e Farmer (1995) desenvolveram o seu trabalho aplicando a técnica de fusão de zona com laser ao crescimento da mulite [16]. Produziram fibras de mulite mono e policristalinas, as quais apresentavam bolhas de gás e imiscibilidades do líquido que compõe o fundido. Estas heterogenei-

dades afectam o processo de crescimento e, consequentemente, as características microestruturais, superficiais e as propriedades mecânicas. As fibras monocristalinas apresentam-se facetadas à superfície (figura 7) e as policristalinas contêm um vidro de aluminossilicato nas fronteiras de grão.

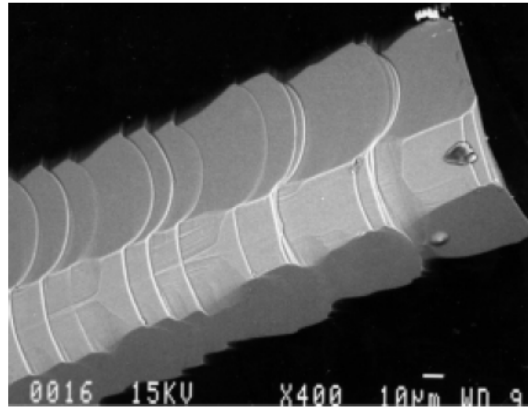


Figura 7: Fibra de mulite monocristalina crescida pela técnica de LHFZ por Sayir [10].

Estes autores estudaram os efeitos da variação da composição em alumina e sílica nos valores da resistência à tracção, não sendo no entanto possível observar uma tendência. As fibras mono e policristalinas apresentavam valores de resistência à tracção entre 550 e 1450MPa. A baixa resistência mecânica das fibras obtidas (550-630MPa) demonstrou a necessidade de aperfeiçoar o processo de produção, o que foi realizado por uma segunda solidificação utilizando as próprias fibras como precursores [16].

3. Procedimento Experimental

Ao longo deste capítulo vai ser descrito o procedimento experimental do trabalho, o qual foi dividido, sucintamente, em quatro etapas fundamentais, como ilustra a tabela 2.

Tabela 2: Ilustração das diferentes etapas do procedimento experimental.

1º	Preparação dos precursores
2º	Crescimento de fibras por fusão de zona com laser
3º	Caracterização física e microestrutural
4º	Propriedades mecânicas

3.1 Preparação dos precursores

Na tabela 3 estão representadas as diferentes etapas necessárias à preparação dos precursores.

Tabela 3: Ilustração das diferentes etapas na preparação dos precursores.

1º	Mistura/Moagem das matérias-primas
2º	Adição de PVA
3º	Extrusão

Os precursores e sementes usados na etapa de crescimento resultam da mistura das matérias-primas alumina (Al_2O_3 - Merck anhydrous γ -aluminia) e sílica (SiO_2 - Aldrich 99%) respeitando a estequiometria 77-23% em peso (Al_2O_3 - SiO_2). Os pós são colocados numa cuba de ágata dando de seguida início aos processos de mistura e moagem num moinho planetário (Fritsch). Após esta etapa é adicionado álcool polivinílico (PVA 0,1g/ml) ao pó, o qual funciona como aglomerante dos grãos de pó. A adição de PVA deve ser controlada, uma vez que o excesso deste leva a dificuldades no passo seguinte, a extrusão.

A extrusão é um processo de conformação no qual, por acção de uma pressão elevada, o material é forçado a atravessar um orifício com forma circular, conferindo ao material extrudido uma forma cilíndrica, com um diâmetro que varia neste trabalho entre 1,40mm e 1,85mm.

3.2 Crescimento de fibras pela técnica fusão de zona com laser

O equipamento utilizado para crescer as fibras pela técnica Fusão de Zona com Laser existente no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, figura 8, é composto por um laser de CO_2 (Spectron) com uma potência de 200W e um comprimento de onda 10,6 μm . O laser é alimentado por duas fontes de alimentação, uma para cada um dos tubos de 100W. O arrefecimento é garantido por um fluxo de água em circuito fechado. O sistema é ainda composto por quatro motores, dois

que promovem o movimento de rotação e dois para o movimento de translação da semente e da barra de alimentação. Os motores e a potência gerada pelo laser são controlados por computador através de um software criado na plataforma Labview. O sistema tem acoplado um *shutter* exterior, que tem como função interromper o feixe sempre que seja necessário, e um o sistema de aquisição de imagem que permite ter uma imagem ampliada da zona fundida e das interfaces de fusão e cristalização.

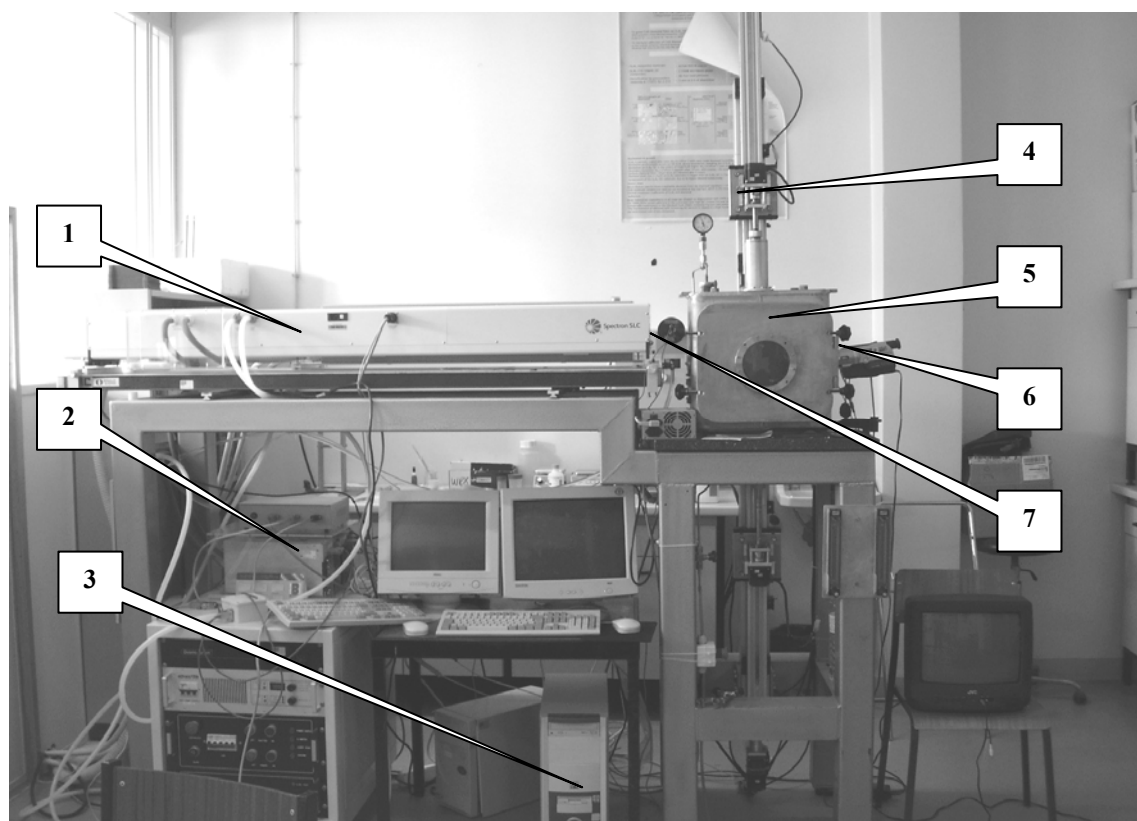


Figura 8: Fotografia do equipamento de fusão de zona com laser. 1- Laser CO₂, 2- Fontes de Alimentação, 3 – Computadores 4 - Motores 5 - Câmara de crescimento 6 – Sistema de aquisição de imagem 7 - Shutter.

O feixe laser ao entrar dentro da câmara de crescimento incide sob um reflexicone que transforma o feixe cilíndrico numa coroa circular. O feixe, agora com uma nova forma, é reflectido para um espelho plano que por sua vez o reflecte para um espelho parabólico, o qual faz convergir o feixe para a barra de alimentação (B.A.) que constitui o material de partida conjuntamente com a semente (S.), figura 9 – I. A potência do laser é aumentada até conduzir à fusão do topo do provete de alimentação, figura 9- II. A semente é mergulhada lentamente no fundido, para que este não solidifique. Posteriormente deixa-se homogeneizar a região fundida com base no movimento de rotação imposto pelos dois motores, figura 9 – III. Por fim, começa-se a puxar a semente, sendo a ligação entre a semente e o fundido garantida pela tensão superficial do fundido, figura 9- IV.

Durante o processo de crescimento, os parâmetros que influenciam a qualidade da fibra são a potência do laser, a velocidade de crescimento, a relação entre velocidade de alimentação e a velocidade de crescimento e a homogeneização térmica e composicional do fundido.

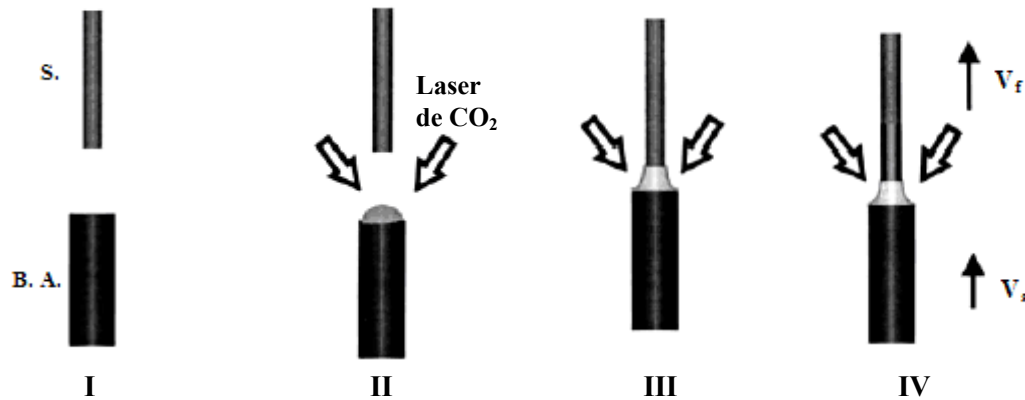


Figura 9: Ilustração do procedimento a seguir no processo de Fusão de Zona com Laser [13]. Legenda S. – semente, B. A. – barra de alimentação, V_f – velocidade de crescimento e V_a – velocidade de alimentação.

3.3 Caracterização física e microestrutural

A caracterização das fibras crescidas por LFZ foi feita com base nas seguintes técnicas: difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia electrónica de varrimento.

3.3.1 Difracção de raios-X

No âmbito do trabalho foi feita difracção de raios-X nas fibras inteiras, depois de crescidas, e na forma de pó depois de moídas. A difracção de raios-X foi realizada à temperatura ambiente, num difractómetro Rigaku D-max, no qual a produção de raios-X é realizada numa ampola de Cu, emitindo radiação K_α ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) com um filtro de Ni e um monocromador de grafite. Neste sistema o varrimento é contínuo, desde 4° até 80° , com uma velocidade do goniómetro igual a $3^\circ/\text{minuto}$. A identificação das fases cristalinas é realizada utilizando a base de dados disponibilizada pela JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*).

Atendendo às características dos materiais desenvolvidos neste trabalho também se recorreu ao difractómetro existente no Instituto Tecnológico e Nuclear, que utiliza radiação colimada com espelhos *Gobel*, produzindo um feixe de raios-X muito paralelos, “*Grazing Incidence Diffraction*” (GID). O equipamento tem acoplado 8 goniómetros de grande resolução (0.0001° desde θ até 2θ) e diferentes geometrias.

3.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que fornece informação química e estrutural de um material, permitindo a sua identificação. A análise baseia-se na identificação da radiação dispersa por um material quando sobre ele se faz incidir um feixe de luz monocromático. Uma pequena porção da luz é dispersa inelasticamente experimentando ligeiras alterações de frequência que são características do material em estudo, independente da frequência do feixe monocromático incidente. Esta técnica realiza-se directamente sobre o material a analisar e não exige nenhum tipo de preparação, tratando-se de uma técnica não destrutiva.

Os espectros de Raman foram tirados com o equipamento Horiba Jobin Yvon HR800, utilizando um laser de He: Cd, da marca Kimmon, com um comprimento de onda de 325nm. Durante a aquisição utilizou-se uma lente de 40X-NUV o que permite uma zona de focagem menor que 10 μ m.

3.3.3 Microscopia electrónica de varrimento

O microscópio electrónico de varrimento (*Scanning Electron Microscope*, SEM) utiliza um feixe de electrões, cuja interacção com a superfície da amostra produz electrões secundários, electrões rectro-difundidos e raios-X. Os diferentes sinais permitem obter uma imagem topográfica da superfície da amostra, imagem de contraste de número atómico e ainda ter informação acerca dos diferentes elementos químicos presentes nas diferentes fases, respectivamente. Neste trabalho utilizou-se o microscópio SEM Hitachi S4100, que apresenta um campo de aceleração de 30kV, um filamento de emissão de corrente com 11mA e uma resolução de 15Å. Para além disso, o microscópio tem acoplado um sistema de espectroscopia de dispersão de energias (EDS) permitindo a análise química.

As fibras foram analisadas em secção longitudinal e transversal em superfícies polidas e de fractura.

3.4 Propriedades de Mecânicas

3.4.1 Ensaios de Flexão

Os ensaios de flexão são dos mais utilizados na caracterização mecânica dos materiais cerâmicos dada a simplicidade da geometria dos provetes. No âmbito deste trabalho utilizou-se o ensaio de flexão em quatro pontos, no qual a força é exercida em duas posições equidistantes em relação ao centro da barra. É importante frisar que qualquer defeito superficial pode comprometer o resultado final do ensaio. A tensão de ruptura, σ , em provetes cilíndricos é calculada através da seguinte expressão [26]:

$$\sigma = \frac{8F(L_1 - L_2)}{\pi D^3} \quad (7)$$

onde F é a força aplicada, L_1 a distância entre os pontos de contacto mais externos, L_2 a distância entre os internos e D o diâmetro da fibra. L_1 e L_2 são 0,0254m e 0,011m, respectivamente.

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados na máquina de ensaios mecânicos da marca Zwick, modelo BT1-FR020TNA50. Este sistema apresenta uma resolução do movimento do travessão inferior a 0,015μm e uma carga máxima de 20kN.

3.4.2 Módulo de Young

Através dos ensaios de flexão foi determinado o módulo de Young do material. Para isso utilizou-se a expressão [26]:

$$E = \frac{4}{3} \cdot \frac{L_1^3 - 3L_1L_2^2 + 2L_2^3}{\pi D^4} \cdot \frac{F}{\Delta l} \quad (8)$$

a simbologia utilizada nesta equação é a mesma da equação 7, havendo a acrescentar que Δl representa o deslocamento entre os dois travessões.

3.4.3 Microdureza

A dureza é a resistência do material à penetração de um indentador, sendo a figura de indentação uma medida da deformação plástica permanente. Os métodos mais utilizados para determinar a dureza são os ensaios por penetração Brinell, Vickers, Knoop e Rockwell. O que os distingue é a carga utilizada na indentação e a forma do indentador, que pode ser um cone, pirâmide ou esfera.

No presente trabalho utilizou-se o método de dureza Vickers, em que o indentador de diamante tem a forma de pirâmide de base quadrada, sendo o ângulo entre as faces triangulares de 136°. O valor de dureza é dado pelo quociente da carga aplicada (F) pela área de indentação (A) deixada no material em estudo [18]:

$$H_V = \frac{F}{A} \quad (9)$$

A partir das medidas das diagonais, d , é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada, utilizando a seguinte expressão:

$$A = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (10)$$

O que permite reescrever a expressão (9) da seguinte forma;

$$H_V = 1854,4 \frac{F}{d^2} \quad (11)$$

Os resultados da anterior expressão são expressos em kgf /mm², podendo-se reduzir a GPa multiplicando por $9,8 \times 10^{-3}$.

Os ensaios de microdureza foram realizados nas fibras polidas que estavam impregnadas na resina, sendo o objectivo realizar os testes em superfícies lisas. O equipamento usado para medir a dureza Vickers foi o microdurómetro da marca Shimadzu, no qual se podem utilizar cargas desde 15gf até 1kgf. Na realização deste trabalho aplicou-se uma carga de 1kgf durante 15 segundos, à temperatura ambiente. Após os ensaios de microdureza, mediu-se o tamanho das duas diagonais da impressão.

3.4.4 Tenacidade à fractura por indentação

A tenacidade à fractura pode ser definida, de uma maneira geral, como sendo a capacidade do material resistir à propagação instável de uma fissura, quando submetido a uma força. Neste trabalho vamos utilizar o método da impressão Vickers, onde a tenacidade à fractura por indentação, K_{IC} , está relacionada com a carga de indentação, F , o tamanho médio das fissuras, C , o módulo de Young, E , e a dureza do material H_V [19].

$$K_{IC} = 0,0016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{F}{C^{3/2}} \right) \quad (12)$$

4. Apresentação de Resultados

Pretende-se com este trabalho compreender a influência dos parâmetros de crescimento nas características microestruturais, no desenvolvimento de fases e nas propriedades mecânicas das fibras de mulite. Tratando-se do primeiro trabalho em mulite crescida pela técnica de fusão de zona com laser realizado no grupo de investigação, e dada a escassez de informação existente na literatura, foi necessário conjugar vários parâmetros para conseguir crescer as fibras de mulite, nomeadamente: a potência do laser, o sentido da rotação, as velocidades de crescimento e alimentação, o sentido do crescimento, a razão entre as velocidades de crescimento e alimentação e ainda o diâmetro do precursor. O desafio foi encontrar o melhor conjunto de condições experimentais que permitisse crescer fibras de mulite de elevada qualidade.

4.1 Crescimento das fibras

À semelhança do que foi feito noutros materiais crescidos pela técnica de LFZ no âmbito deste grupo de investigação, optou-se, numa primeira fase, por crescer as fibras no sentido ascendente, i.e, a semente puxa a fibra para cima, estando por isso a interface de solidificação por cima da interface de fusão. As velocidades de crescimento (v_f) seleccionadas para este estudo foram 10mm/h, 40mm/h e 100mm/h. Relativamente aos parâmetros de rotação, foram também três as condições estudadas: sem rotação e com rotação da barra de alimentação (w_a) e da semente (w_f) no mesmo sentido e em sentidos opostos, com velocidades de 4, 5, 10 e 20rpm. A potência do laser foi mais um factor a ajustar, uma vez que o crescimento por LFZ requer que o fundido tenha a viscosidade adequada de forma a garantir a tensão superficial ideal para o processo de crescimento. A utilização de uma potência maior que a necessária dá origem a gotas de elevado volume, o que torna difícil a estabilidade da gota durante o crescimento. O sucesso do crescimento passa ainda por encontrar a razão ideal entre a velocidade de crescimento (v_f) e a velocidade de alimentação (v_a) que permita crescer as fibras em condições de equilíbrio. Durante este estudo constatou-se que o alinhamento entre a semente e a barra de alimentação é fulcral para o crescimento de fibras direitas e com reduzida concentração de defeitos. Na tabela 4 estão registadas todas as fibras crescidas e os parâmetros de crescimento utilizados.

Na condição de crescimento no sentido ascendente foi particularmente difícil garantir a estabilidade da gota, tendo-se observado bolhas de gases que ficavam retidas no interior das fibras e irregularidades no diâmetro. A origem destes gases deve-se à decomposição do PVA usado como ligante para o processo de extrusão. O crescimento instável tem como consequência o desenvolvimento de fibras pouco direitas, o que é particularmente crítico atendendo a que é necessário crescer fibras com 3cm de comprimento tendo em vista os ensaios mecânicos.

De forma a contornar estes obstáculos, optou-se por inverter as posições da semente e do precursor para que o crescimento se realizasse no sentido descendente, figura 10. Nesta fase do trabalho optou-se também por crescer fibras partindo de precursores com diâmetros diferentes. Com a ajuda da câmara de filmar acoplada ao sistema foi possível visualizar, durante a etapa de crescimento, as bolhas de gases a deslocarem-se para a interface de fusão e portanto a afastarem-se da interface de solidificação, não sendo por isso incorporadas na fibra que está a crescer.

O crescimento no sentido descendente revelou-se muito mais estável, tendo dado origem a fibras mais direitas e sem bolhas no seu interior. Contudo, as fibras crescidas a velocidades mais lentas apresentavam ainda elevada concentração de fissuras. É de salientar que este aspecto apenas é visível a olho nu em fibras transparentes, exactamente as crescidas à menor velocidade, o que não exclui a hipótese das fissuras estarem também presentes nas fibras crescidas a velocidades rápidas, as quais são opacas impedindo por isso a visualização dos defeitos internos.

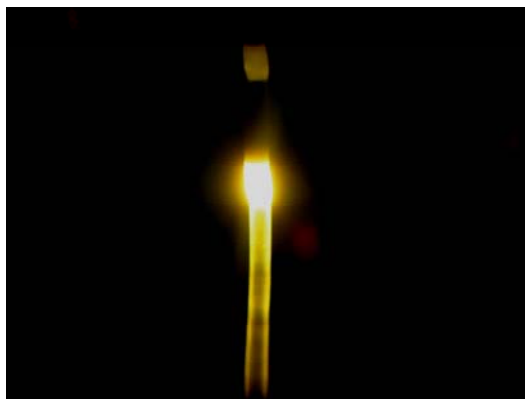


Figura 10: Fotografia tirada durante o crescimento de uma fibra no sentido descendente. A zona fundida (gota) é a zona mais brilhante, acima da qual se encontra o precursor e por baixo a fibra já crescida.

Para minimizar as tensões de corte e diminuir a concentração de fissuras alteraram-se os parâmetros de rotação. Nomeadamente, estudou-se o efeito do sentido da rotação do precursor e da semente e diminuiu-se a velocidade de rotação. É importante salientar que as condições experimentais foram sendo alteradas visando a homogeneização do fundido, a produção de fibras direitas, com diâmetro uniforme e com o mínimo de fissuras.

Tabela 4: Parâmetros de processamento utilizados na técnica de LFZ para o crescimento das fibras de multi-te: v_f – velocidade de crescimento da fibra; v_a – velocidade de alimentação; w_f – velocidade de rotação da fibra; w_a – velocidade de rotação do precursor; L – comprimento final da fibra; D – diâmetro final da fibra. O sinal negativo nas velocidades de crescimento e alimentação indica sentido crescimento descendente. Sinais contrários nas velocidades de rotação indicam rotações em sentido contrário.

Ref.	v_f (mm/h)	v_a (mm/h)	w_f (rpm)	w_a (rpm)	L (cm)	D(cm)
10-1	10	10	5	-4	4,400	0,120
10-2	10	12	5	-4		
10-3	10	10	5	-4		
10-4	10	20	5	4	3,490	0,150
10-5	-10	-12	10	-10		
10-6	-10	-18	10	-10	3,545	0,110
10-7	-10	-13	10	-10	3,930	0,135
10-8	-10	-13	10	-10	3,110	0,135
10-9	-10	-13	10	-10	3,660	0,135
10-10	-10	-14	5	-4	3,765	0,145
10-11	-10	-14	5	-4	2,530	0,135
10-12	-10	-14	5	-4	4,590	0,135
40-1	40	70	5	-4	3,090	0,160
40-2	40	70	5	-4	2,780	0,160
40-3	40	65	5	4	4,140	0,160
40-4	40	70	5	4	3,050	0,160
40-5	40	70	5	4		
40-6	40	70	0	0	3,870	0,160
40-7	40	70	0	0	2,970	0,160
40-8	-40	-75	20	-20	4,830	0,135
40-9	-40	-70	20	-20	4,010	0,135
40-10	-40	-75	10	-10	3,195	0,115
40-11	-40	-75	10	-10	4,310	0,135
40-12	-40	-65	10	-10	3,255	0,160
40-13	-40	-70	10	-10	4,245	0,160
40-14	-40	-70	10	-10	4,050	0,155
40-15	-40	-70	10	-10	4,580	0,145
40-16	-40	-70	5	-4	3,590	0,160
40-17	-40	-70	5	-4	4,460	0,135
40-18	-40	-90	5	-4	3,590	0,145
40-19	-40	-65	5	-4	2,940	0,165
100-1	100	150	10	-10	3,870	0,160
100-2	100	140	10	10	3,570	0,170
100-3	100	150	5	-4	4,260	0,110
100-4	100	150	5	-4	3,060	0,160
100-5	100	150	5	-4	2,630	0,160
100-6	-100	-150	20	-20	3,185	0,155

100-7	-100	-175	20	-20	4,250	0,115
100-8	-100	-150	10	-10	2,990	0,160
100-9	-100	-150	10	-10	4,515	0,115
100-10	-100	-150	10	-10	6,405	0,160
100-11	-100	-150	10	-10	4,580	0,150
100-12	-100	-150	10	10	2,830	0,140
100-13	-100	-150	5	-4	4,585	0,110
100-14	-100	-150	5	-4	2,990	0,160
100-15	-100	-150	5	-4	3,145	0,155
100-16	-100	-150	5	-4	4,765	0,135

4.2 Caracterização macroscópica das fibras

As fibras de mulite crescidas pela técnica de LFZ são transparentes para velocidades lentas como é o caso das fibras crescidas a 10mm/h, enquanto que velocidades superiores, 40 e 100mm/h, dão origem a fibras opacas, figura 11.

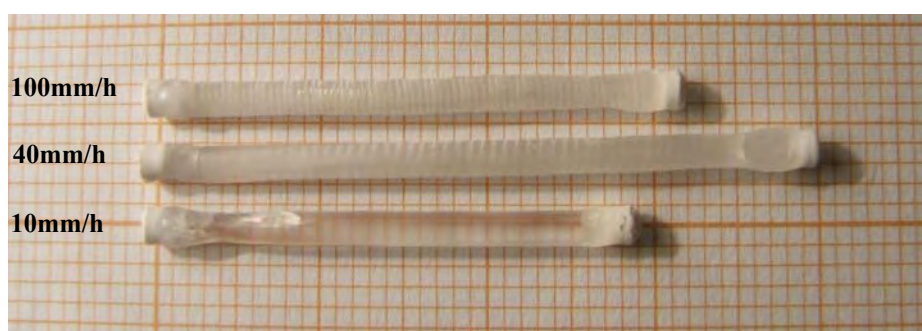


Figura 11: Fotografias das fibras de mulite crescidas a diferentes velocidades: 10mm/h, 40mm/h e 100mm/h.

Todas as fibras crescidas com rotação apresentam estrias helicoidais ao longo de todo o seu comprimento, figura 12. As estrias são visíveis a olho nu, excepto no caso das fibras crescidas a 10mm/h, apenas observáveis ao microscópio óptico. Não foi possível verificar uma correlação entre o espaçamento entre estrias e os parâmetros de crescimento. Nas figuras 12b, 12d e 12f apresentam-se as interfaces de solidificação das fibras crescidas a 10, 40 e 100mm/h, respectivamente, as quais foram obtidas por congelamento da zona fundida.

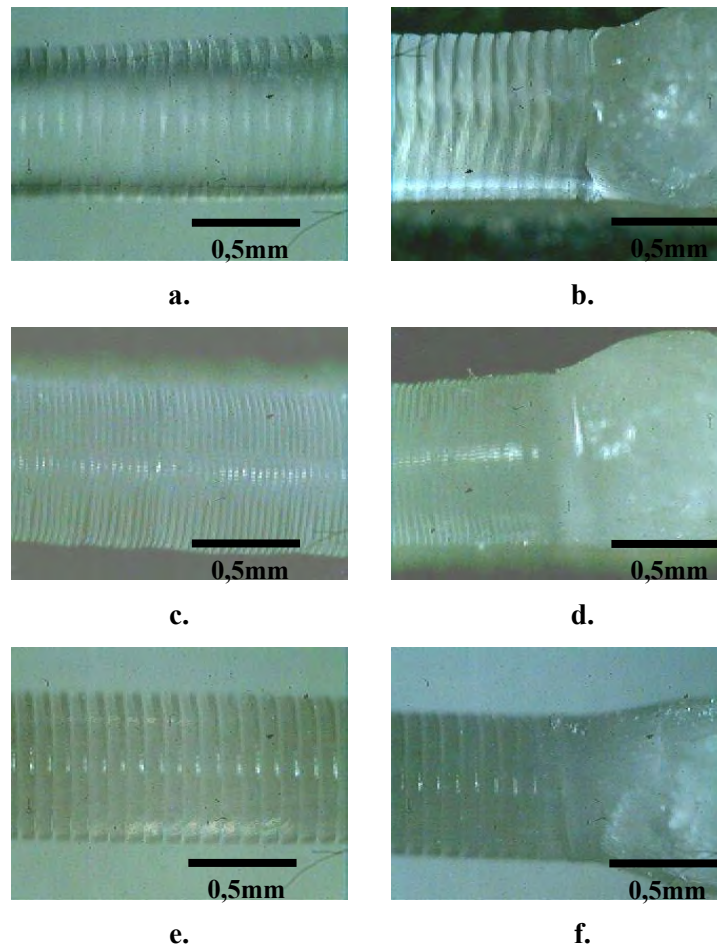


Figura 12: Fotografias da gota e da região estacionária das fibras de mulite crescidas por LFZ a 10mm/h (a, b), 40mm/h (c, d) e 100mm/h (e, f). Região correspondente ao regime estacionário (a, c, e). Região da interface de solidificação (b, d, f).

4.3 Difracção de raios-X

A caracterização por difracção de raios-X começou por ser realizada nas fibras inteiras, com o objectivo de tornar a caracterização não destrutiva, contudo os espectros de difracção das fibras mostraram-se pouco conclusivos relativamente à natureza das fases presentes, uma vez que apresentavam poucos máximos de intensidade, figura 13. Por outro lado, este resultado é demonstrativo da natureza monocristalina ou policristalina texturada das fibras em estudo. Esta característica é corroborada pelo facto da rotação da fibra no porta-amostras do difractómetro, mesmo que ligeiramente, conduzir à perda de todo o sinal.

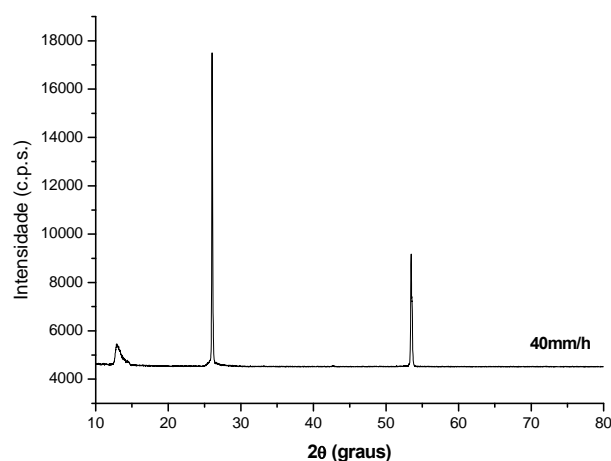


Figura 13: Difractograma de raios-X de uma fibra crescida a 40mm/h por LFZ.

Como a análise por difracção de raios-X nas fibras inteiras se mostrou ineficaz na determinação das fases presentes, optou-se numa segunda fase por moer as fibras e realizar o estudo nos pós, figura 14.

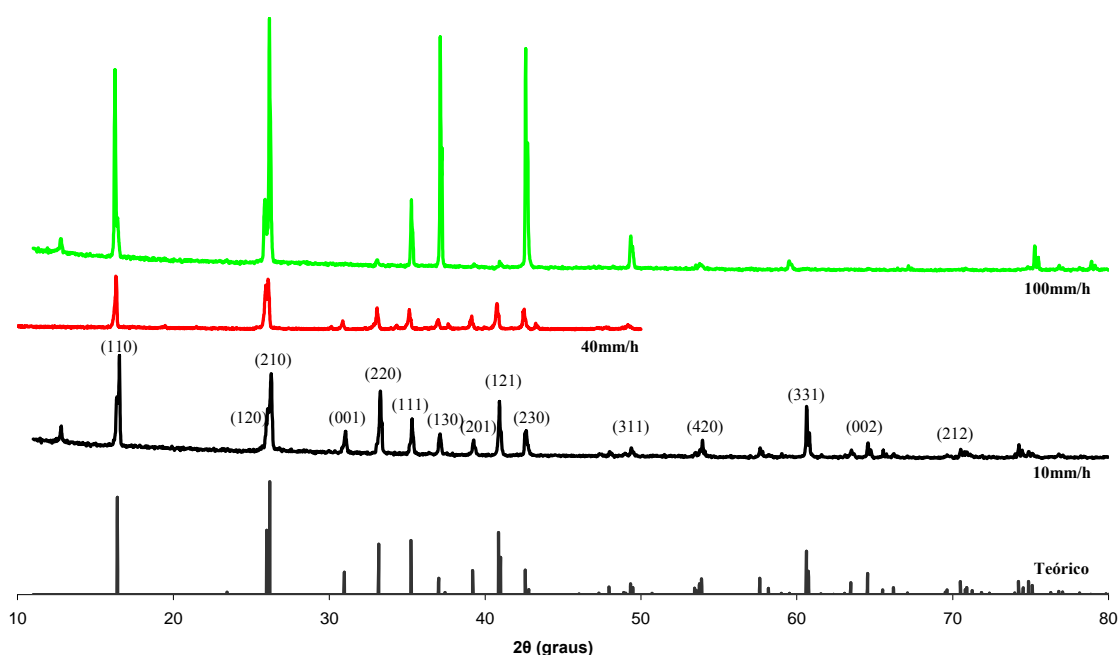


Figura 14: Difractogramas de raios-X do pó das fibras crescidas por LFZ a: a) 10mm/h, b) 40mm/h e c) 100mm/h. Está ainda representado o difractograma teórico da fase $\text{Al}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{4.8}$ (ficha JCPDS 04-009-3667).

A indexação dos espectros recorrendo à base de dados JCPDS revela que a única fase cristalina presente em todas as fibras é a $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (2/1), referenciada na ficha JCPDS com a fórmula química $\text{Al}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{4.8}$. De acordo com esta ficha, esta fase tem uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede: $a = 7,58300\text{\AA}$, $b = 7,68100\text{\AA}$ e $c = 2,88540\text{\AA}$. O difractograma da fibra cresci-

da a 40mm/h não revela grandes diferenças relativamente ao da fibra de 10mm/h, contudo no da fibra de 100mm/h as intensidades relativas alteram-se. Para identificar a eventual presença de novas fases e ainda para tornar a caracterização por difracção de raios-X não destrutiva com vista a uma análise de textura, optou-se numa terceira fase por enviar as amostras para o Instituto Tecnológico Nuclear (ITN), onde o difractómetro permite colocar as amostras a rodar em torno do seu próprio eixo. A figura 15 mostra os espectros de difracção de raios-X realizados nas fibras inteiras nestas condições.

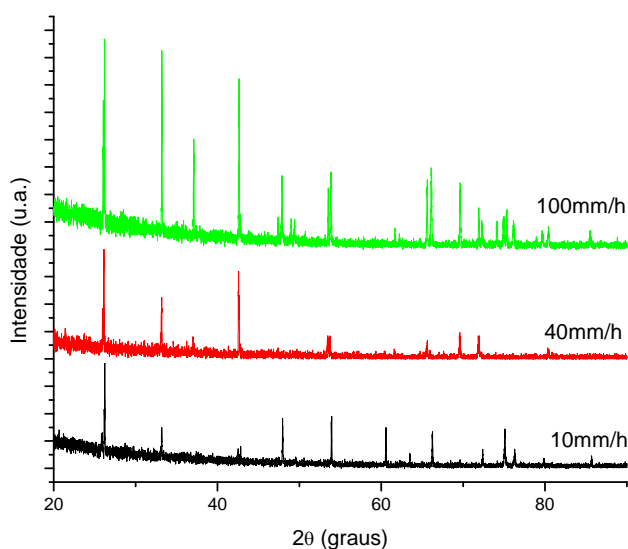
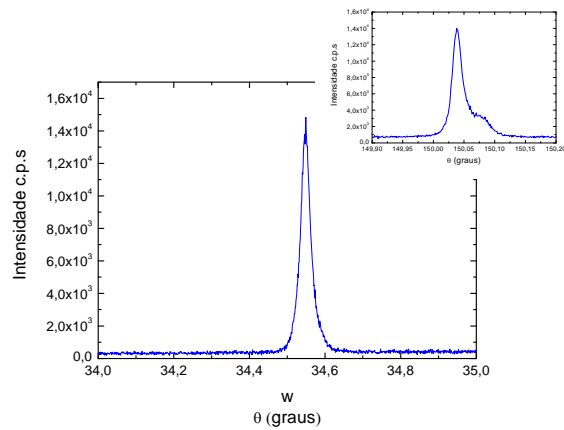
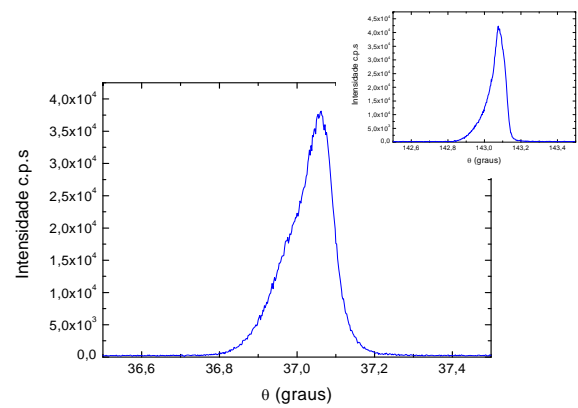


Figura 15: Difractogramas de raios-X das fibras crescidas por LFZ a) 10mm/h, b) 40mm/h e c) 100mm/h.

Os resultados confirmam que as fibras crescidas são monofásicas (mulite 2/1). A ausência de alguns máximos de intensidade e diferenças na intensidade relativa é justificado com base no facto da análise ser efectuada sobre as fibras inteiras, e destas apresentarem uma elevada texturização com a direcção de crescimento. Apenas as reflexões (h k 0) estão presentes o que revela uma orientação preferencial segundo [001] dos cristais ao longo do eixo da fibra. Deste modo, num segundo ensaio foram traçadas curvas de oscilação (*Rocking Curves*) para avaliação da qualidade cristalina das fibras e determinação dos respectivos parâmetros de rede, figuras 16, 17 e 18.

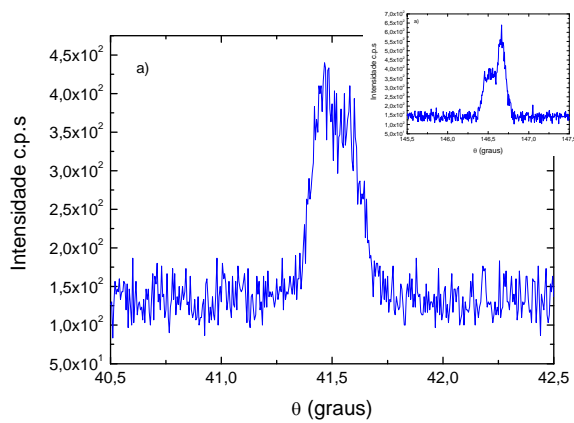


a.

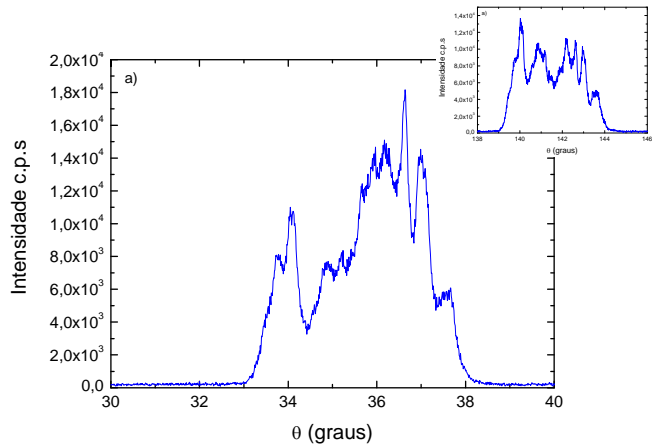


b.

Figura 16: Curvas de oscilação da fibra crescida a 10mm/h para: **a.** (002), **b.** (600). As inserções correspondem à geometria inversa.

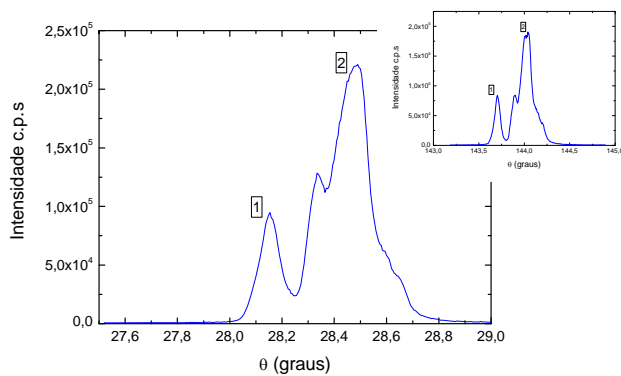


a.

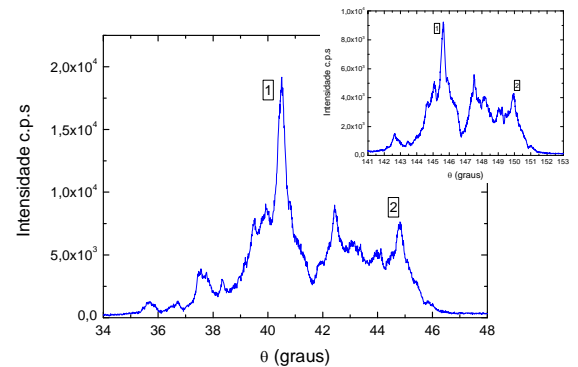


b.

Figura 17: Curvas de oscilação da fibra crescida a 40mm/h para: **a.** (600), **b.** (060). As inserções correspondem à geometria inversa.



a.



b.

Figura 18: Curvas de oscilação da fibra crescida a 100mm/h para: **a.** (002), **b.** (600). As inserções correspondem à geometria inversa.

As curvas de oscilação da fibra de 10mm/h em torno das direcções [002] e [600], figura 16, demonstram uma boa qualidade cristalina, dado apresentarem apenas um pico bem definido e estreito em cada caso. Os resultados obtidos para as fibras de 40 e 100mm/h, figuras 17 e 18, mostram a sua natureza policristalina com cristais orientados segundo o eixo da fibra (tipo *mosaicity* [20]), como se pode constatar a partir dos respectivos gráficos que apresentam mais do que um pico. Note-se o *tilt* de cerca de 0,5° em torno de [001] e o *twist* de ~7° na mesma direcção.

Os parâmetros de rede foram calculados usando o método de Bond, medindo as reflexões segundo (600), (060) e (002), sendo apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Resultados dos parâmetros de rede, nas fibras crescidas a 10 e 100mm/h, segundo cada uma das direcções estudadas.

	a(Å) (600)	b(Å) (060)	c(Å) (002)
10mm/h	7,681	7,587	2,887
100mm/h	7,677	7,603	2,889

Sabendo-se que o erro associado a cada medida é menor que 0,003Å, verifica-se então que os parâmetros de rede determinados para fibras crescidas a diferentes velocidades são ligeiramente diferentes.

4.4 Microscopia electrónica de varrimento

O microscópio electrónico de varrimento foi utilizado para fazer uma caracterização microestrutural das fibras, assim como para fazer uma avaliação da sua textura e composição química. A análise foi feita de duas formas distintas: superfície polida e superfície de fractura.

4.4.1 Superfície polida

A observação em corte longitudinal das fibras polidas crescidas à velocidade mais baixa (10mm/h) revelou-se particularmente difícil dada a ausência de contraste, quer provocado por fronteiras de grão, quer por segundas fases, figuras 19a e 19b. Nestas fibras são apenas visíveis imperfeições lineares de pequeno comprimento.

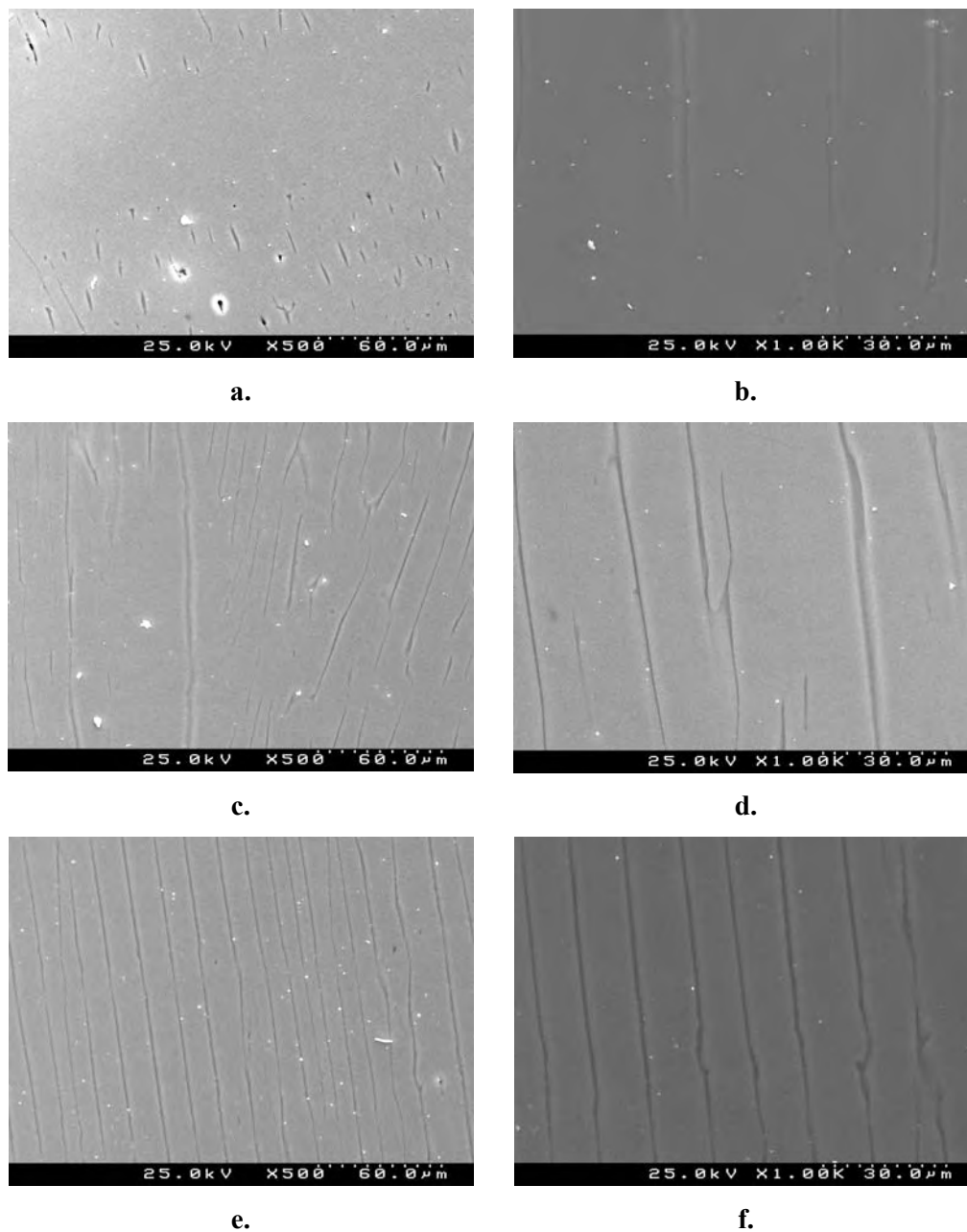


Figura 19: Fotomicrografias de SEM da secção longitudinal, de fibras crescidas pela técnica de fusão de zona com laser a 10mm/h (a, b), 40mm/h (c, d) e 100 mm/h (e, f).

De um modo distinto, a microestrutura das fibras crescidas a 100mm/h apresenta grãos paralelos e alongados segundo o eixo da fibra, cujo comprimento se prolonga desde o início até ao fim da fibra. As fronteiras de grão apresentam-se bem definidas e com espaçamento regular.

As fibras crescidas a 40mm/h apresentam um comportamento intermédio entre as fibras anteriormente descritas. Apresentam fronteiras de grão, menos alinhadas do que no caso das fibras de 100mm/h, a par de zonas com imperfeições lineares do tipo referido para as fibras de 10mm/h.

As fotomicrografias permitem verificar que à medida que a velocidade de crescimento aumenta os limites de grão tornam-se mais visíveis e o tamanho dos grãos diminui. Para além disso, é visível um maior alinhamento dos grãos na direcção do eixo das fibras. É de realçar ainda que o alinhamento dos grãos é maior nas zonas mais periféricas do que propriamente junto ao eixo da fibra.

Recorrendo ao sistema de EDS acoplado ao SEM fez-se uma análise química da matriz e dos limites de grão, figura 20. O espectro da figura 20a, diz respeito à matriz, a qual apresenta uma composição em alumínio de 69,50% em peso e de 30,50% em peso de silício. A análise química da segunda fase presente na fronteira de grão revela uma composição diferente em alumínio (44,51%) e silício (55,49%), figura 20b.

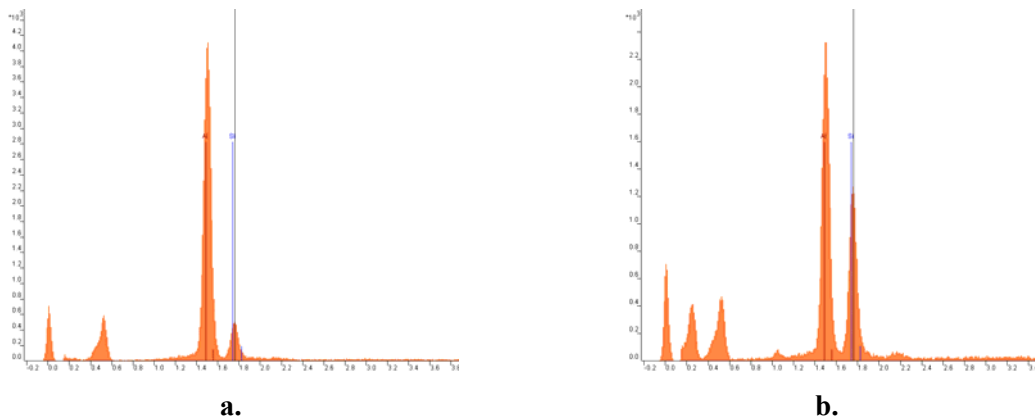
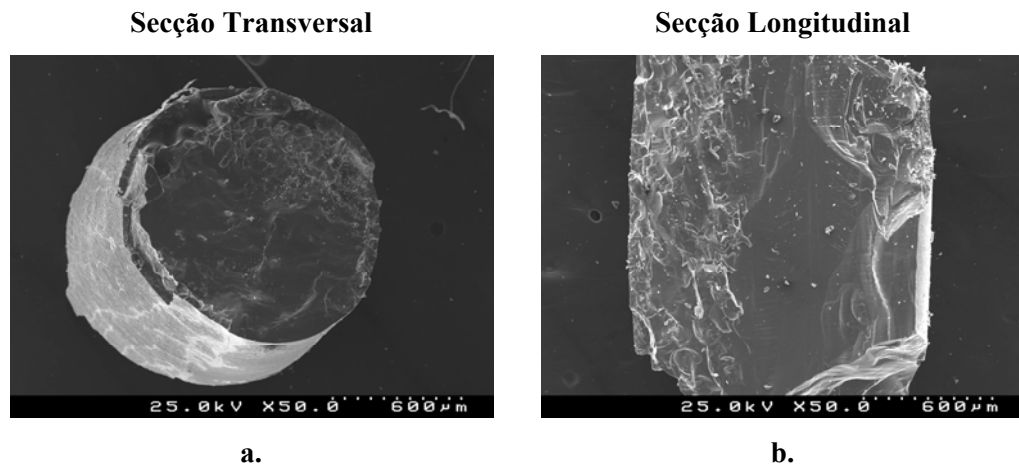
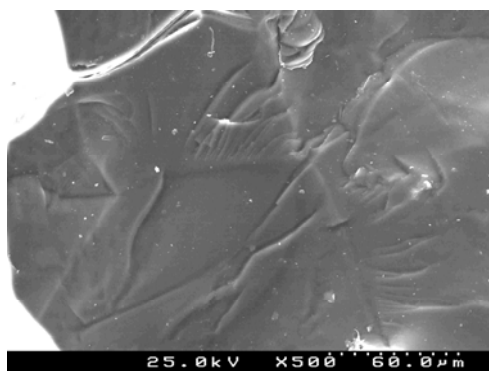


Figura 20: Espectros de EDS de uma fibra crescida a 100mm/h. **a.** matriz , **b.** segunda fase.

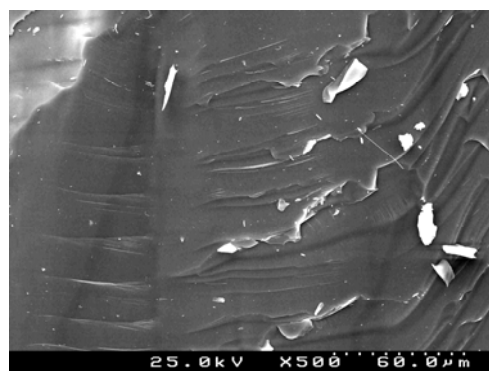
4.4.2 Superfície de fractura

Para as imagens em superfície de fractura foram utilizados os pedaços das fibras resultantes dos ensaios de flexão, tendo-se observado em SEM a secção transversal e longitudinal de cada uma das fibras.





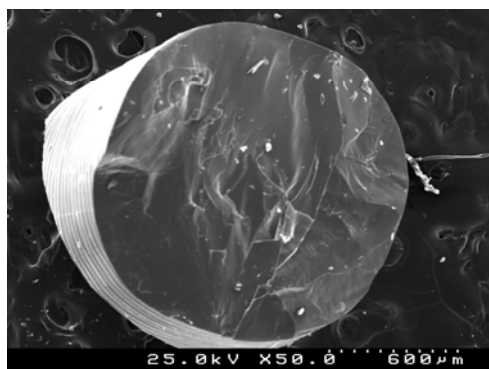
c.



d.

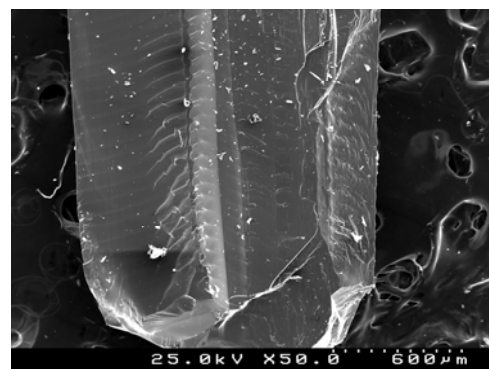
Figura 21: Fotomicrografias de SEM de uma fibra crescida a 10 mm/h (10-9). Secção transversal (a, c). Secção longitudinal (b, d).

Secção Transversal

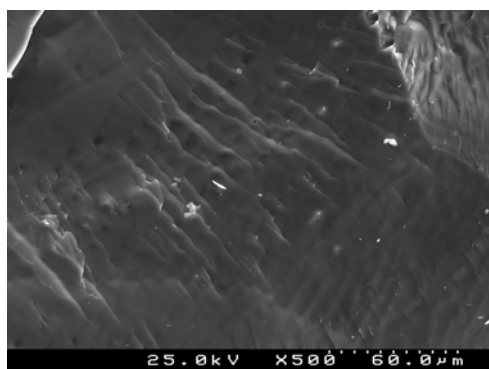


a.

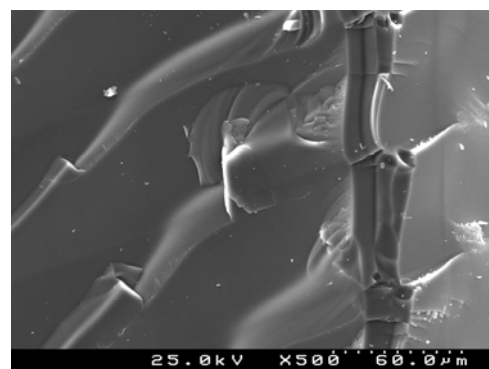
Secção Longitudinal



b.



c.



d.

Figura 22: Fotomicrografias de SEM de uma fibra crescida a 40 mm/h (40-15). Secção transversal (a, c). Secção longitudinal (b, d).

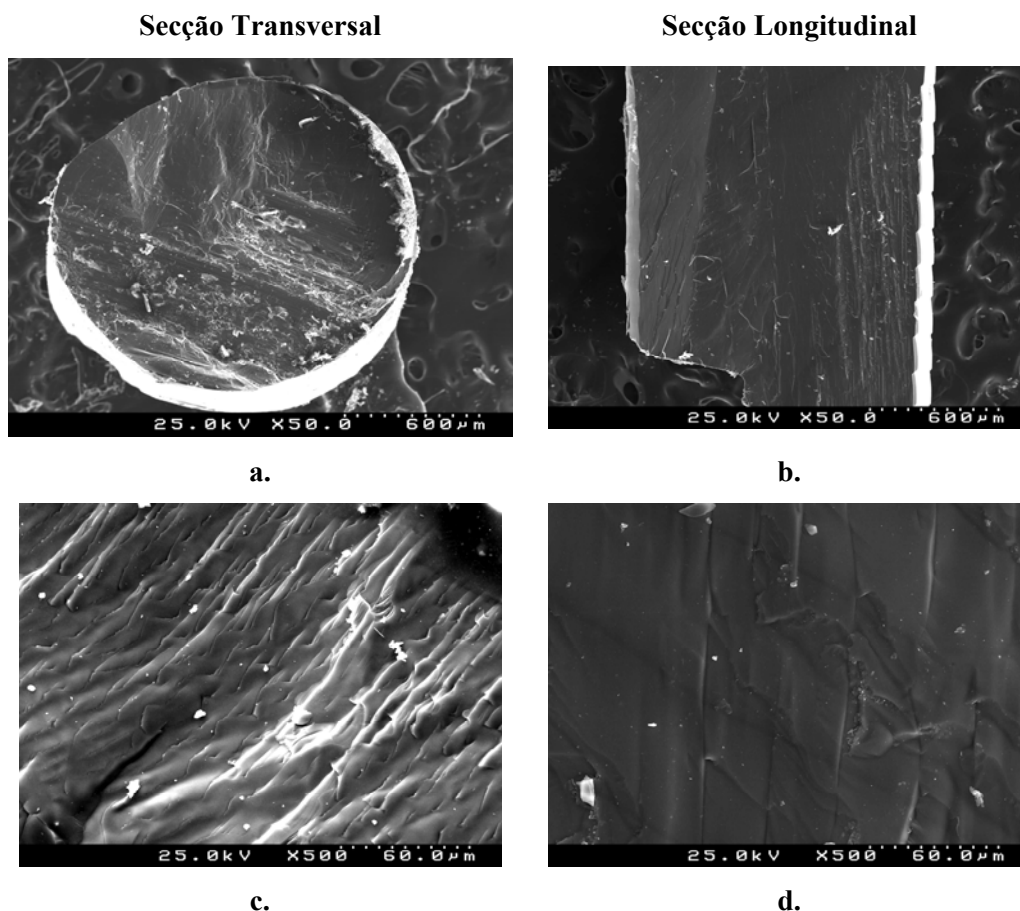


Figura 23: Fotomicrografias de SEM de uma fibra crescida a 100 mm/h (100-16). Secção transversal (a, c). Secção longitudinal (b, d).

A primeira constatação é a de que as fibras não apresentam poros ou bolhas no seu interior. A fractura é do tipo frágil, como seria de esperar para estes materiais, caracterizada pela propagação transgranular em facetas planas (*river marking*), como é bem evidente nos cortes longitudinais, em particular nas figuras 22b e 22d. Estas marcas resultam do salto das fissuras entre planos paralelos no interior de cada cristal. A observação em corte transversal permite confirmar a propagação em direcções distintas consoante a orientação dos grãos, como é bem visível na figura 22c. No caso da fibra monocristalina, as fractografias, quer em secção transversal quer longitudinal, não evidenciam tais facetas ou estrias.

4.5 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos com as fibras colocadas ao longo da lâmina de vidro na platina do microscópio (0°). A figura 24 mostra os espectros de Raman de três fibras crescidas às três velocidades 10, 40 e 100mm/h. Todos os espectros foram tratados de modo a remover a luminescência subtraindo uma linha de base, o que nas fibras de 40mm/h e 100mm/h era particularmente necessário.

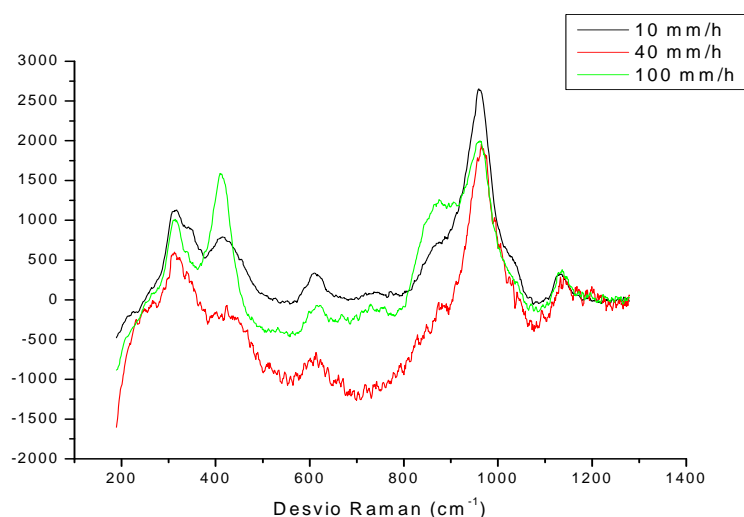


Figura 24: Espectros de Raman de três fibras de mulite crescidas por LFZ.

As fibras apresentam sete bandas características: 313cm^{-1} , 412cm^{-1} , 615cm^{-1} , 727cm^{-1} , 873cm^{-1} , 960cm^{-1} e 1138cm^{-1} . Da comparação dos espectros obtidos às várias velocidades, salienta-se que na fibra de 100mm/h a banda aos 960cm^{-1} perde intensidade em favor das bandas aos 412cm^{-1} e 873cm^{-1} . Verifica-se ainda que, para a fibra crescida a 40mm/h , existe um particular diminuição na intensidade nas bandas aos 412cm^{-1} e 727cm^{-1} , sendo esta última praticamente inexistente.

Na figura 25 estão representados os espectros de Raman tirados numa fibra crescida a 40mm/h que foi colocada em duas posições diferentes, as quais correspondem a ângulos de 0° e 90° com o eixo da lâmina no microscópio. Na posição correspondente ao ângulo de 90° , há uma redução significativa na intensidade da banda aos 960cm^{-1} em favor das bandas aos 412cm^{-1} , 615cm^{-1} e 715cm^{-1} .

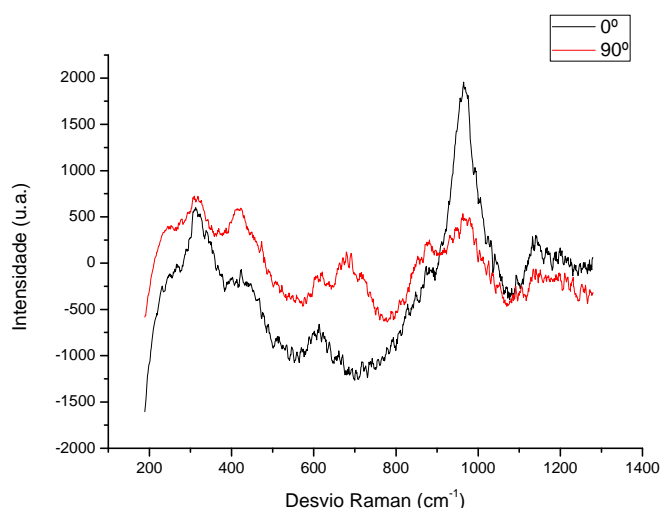


Figura 25: Espectro de Raman tirado na fibra crescida a 40mm/h em dois ângulos diferentes.

4.6 Propriedades mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas incidiu sobre a determinação da resistência à flexão, do módulo de Young, da microdureza e da tenacidade à fractura. O objectivo desta fase do trabalho, foi comparar o valor destas grandezas nas fibras de mulite crescidas às três velocidades 10, 40 e 100mm/h.

4.6.1 Resistência à flexão e módulo de Young

Os resultados de resistência à flexão e módulo de Young apresentados dizem respeito ao conjunto das cinco fibras visualmente mais perfeitas obtidas a cada uma das velocidades de crescimento, tabela 6. Os dados estatísticos para cada uma das velocidades de crescimento são apresentados na tabela 7.

Tabela 6: Resultados da resistência à flexão (σ) e módulo de Young (E) das fibras crescidas por LFZ a 10, 40 e 100mm/h. F- carga de ruptura aplicada; D- diâmetro da fibra.

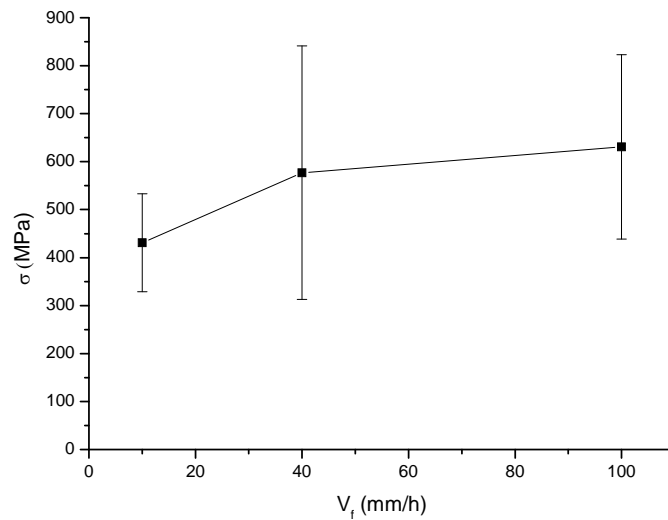
Ref. ^a	v_f (mm/h)	v_a (mm/h)	w_f (rpm)	w_a (rpm)	D(mm)	F(N)	σ (MPa)	E (GPa)
10- 2	10	12	5	4	1,20	23,49	499	130
10- 3	10	10	5	4	1,25	17,23	324	154
10- 5	-10	-12	10	10	1,20	21,21	450	353
10- 6	-10	-18	10	10	1,15	12,52	302	286
10-12	-10	-14	5	4	1,35	38,82	579	154
40-8	-40	-65	5	4	1,35	46,26	690	183
40-9	-40	-75	10	10	1,15	43,93	1060	397
40-10	-40	-75	20	20	1,35	25,36	378	222
40-16	-40	-70	5	4	1,60	40,30	361	128
40-19	-40	-70	20	20	1,35	26,58	396	187
100- 5	-100	-175	20	20	1,15	34,27	827	305
100- 6	100	150	5	4	1,50	30,51	332	118
100- 7	-100	-150	20	20	1,35	52,97	790	173
100-13	-100	-150	5	4	1,10	16,86	465	227
100-16	-100	-150	5	4	1,35	49,70	741	184

Tabela 7: Tratamento estatístico para os valores de resistência à flexão e módulo de Young.

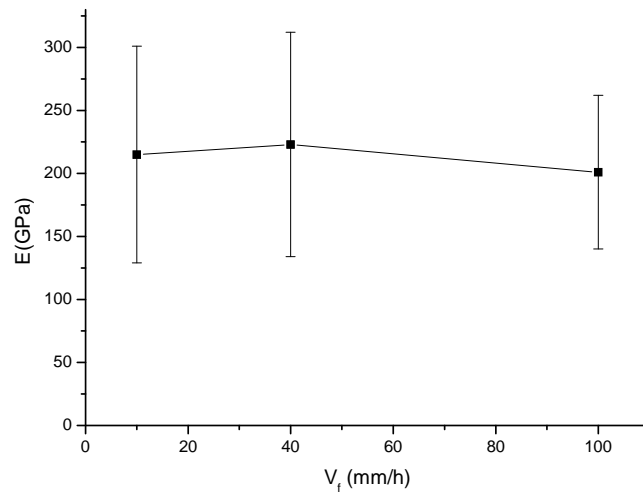
Velocidade de crescimento	σ (MPa)		E (GPa)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
10 mm/h	431	117	215	99
40 mm/h	577	302	223	103
100 mm/h	631	220	201	70

Na figura 26a apresentam-se graficamente os valores da tabela 7, onde se pode observar uma tendência para as fibras crescidas a maior velocidade exibirem uma maior resistência à flexão, não obstante a elevada dispersão de valores obtida em todos os casos.

Relativamente ao módulo de Young, não se observa qualquer tendência com o aumento da velocidade de crescimento, figura 26b.



a.



b.

Figura 26: Valores médios e erro relativo da: **a.** resistência à flexão, **b.** módulo de Young.

4.6.2 Microdureza e Tenacidade à fractura

Na figura 27 apresentam-se as morfologias típicas das indentações realizadas na superfície longitudinal polida das fibras crescidas a diferentes velocidades.

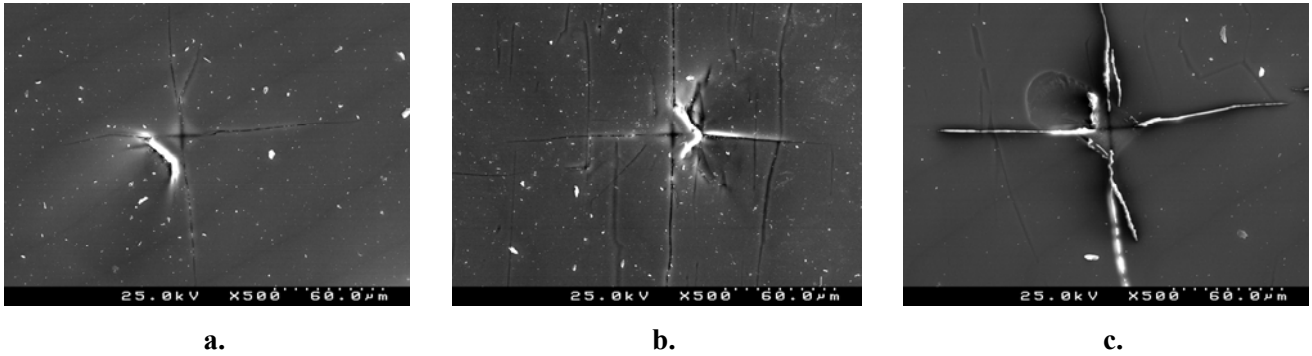


Figura 27: Fotomicrografias de uma indentação, com uma carga de 1kgf, durante 15s, realizada em fibras crescidas a: **a.** 10mm/h, **b.** 40mm/h e **c.** 100mm/h.

Os resultados obtidos para a microdureza e tenacidade à fractura por indentação estão expressos nas tabelas 8 e 9.

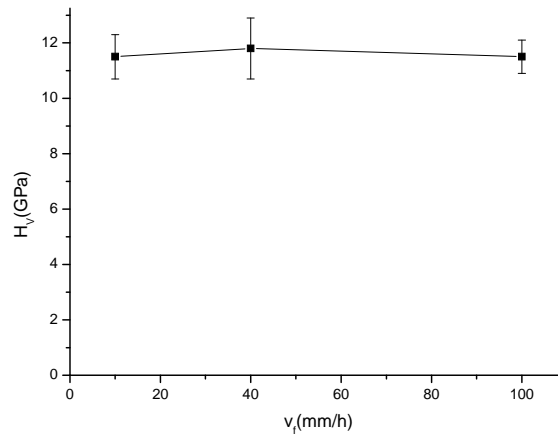
Tabela 8: Resultados de microdureza e tenacidade à fractura para fibras crescidas a diferentes velocidades de crescimento: 10, 40 e 100mm/h.

Ref.	v_f (mm/h)	v_a (mm/h)	w_f (rpm)	w_a (rpm)	H_V (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{0.5})
10- 1	10	10	5	-4	11,1	4,53
10- 2	10	12	5	-4	12,7	5,44
10- 3	10	10	5	-4	11,0	5,66
10- 5	-10	-12	10	-10	11,0	3,96
40- 1	40	70	5	-4	11,8	7,08
40- 3	40	65	5	4	10,8	7,26
40-12	-40	-65	10	-10	11,2	6,84
40-16	-40	-70	5	-4	13,4	5,99
100- 1	100	150	10	-10	11,3	7,75
100- 2	100	140	10	10	10,9	6,95
100- 3	100	150	5	-4	11,6	5,17
100-12	-100	-150	10	10	12,3	6,32

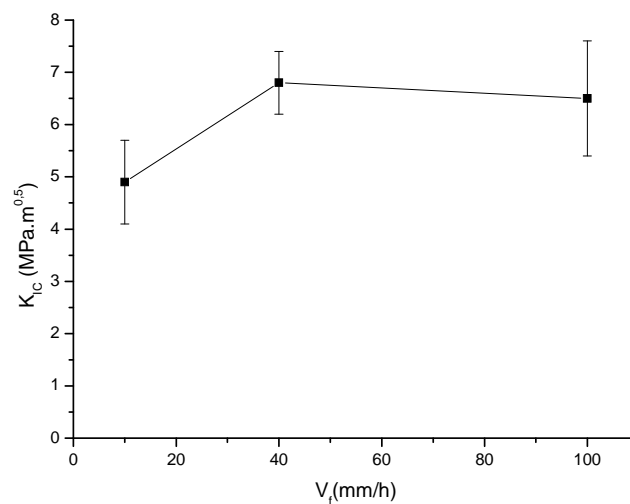
Tabela 9: Tratamento estatístico para os valores da dureza e tenacidade à fractura.

Velocidade de crescimento	H_V (GPa)		K_{IC} (MPa.m ^{0.5})	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
10mm/h	11,5	0,8	4,9	0,8
40mm/h	11,8	1,1	6,8	0,6
100mm/h	11,5	0,6	6,5	1,1

Não obstante a natureza mono ou policristalina das fibras consoante a velocidade de crescimento, esta característica não afecta os valores de microdureza das fibras, figura 28a. Já a tenacidade à fractura apresenta uma diferença significativa entre os dois tipos de fibras, revelando valores estatisticamente inferiores para as fibras monocristalinas, figura 28b.



a.



b.

Figura 28: Resultados das indentações Vickers para: a. microdureza, b. tenacidade à fractura.

5. Discussão

5.1 Microestrutura e desenvolvimento de fases

O uso da técnica LFZ para o crescimento de fibras cerâmicas texturadas, quer mono quer policristalinas, tem sido objecto de diversos trabalhos ao longo das duas últimas décadas. No entanto, a sua aplicação à mulite é relativamente escassa, provavelmente dada a dificuldade de obtenção de fibras com geometria regular e sem defeitos internos [16]. Estas dificuldades foram sentidas no decorrer do presente trabalho por se tratar da primeira tentativa de processar estes materiais no seio deste grupo de investigação, acrescidas de problemas de reprodutibilidade sobretudo nas fibras de baixa velocidade. A evolução do trabalho demonstrou que o sucesso passa, em primeiro lugar, por um crescimento no sentido descendente e com baixas velocidades de rotação, sobretudo nas fibras crescidas a menores velocidades. As fibras crescidas no sentido descendente não apresentam porosidade o que pode beneficiar as propriedades físicas, particularmente as mecânicas.

Partindo da composição nominal $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (2/1), e variando as condições de crescimento, tabela 4, foi possível obter materiais essencialmente monofásicos 2/1, com excepção das fibras crescidas a velocidade elevada (100mm/h), cuja análise em SEM revela a presença de uma segunda fase nas fronteiras de grão. A técnica de EDS acoplada ao SEM confirmou que as fibras crescidas mais rapidamente apresentam um enriquecimento em silício junto aos limites de grão, figura 20. Este resultado corrobora o trabalho realizado por Sayir e Farmer (1995) onde foi identificada a existência de uma segunda fase vítrea [16]. Segundo estes autores, as fibras crescidas a velocidades maiores são policristalinas e muito texturadas, com grãos alongados ligados por um vidro alumino-silicato. É ainda de salientar que os parâmetros de rede obtidos por Sayir e Farmer ($a = 7,581\text{\AA}$, $b = 7,681\text{\AA}$ e $c = 2,901\text{\AA}$) são semelhantes aos obtidos neste trabalho para a fibra crescida a 10mm/h, tabela 5.

A variação da velocidade de crescimento tem sobretudo influência no carácter mono ou policristalino das fibras. As curvas de oscilação obtidas por difracção de raios-X, figura 16, demonstraram que à velocidade mais lenta, 10mm/h, é possível crescer fibras monocristalinas com o eixo [001] dos cristais alinhado segundo a direcção de crescimento. Para velocidades superiores desenvolve-se uma microestrutura celular, figuras 19 e 23, com grãos bem alinhados revelando a mesma textura [001], figuras 17 e 18. Este fenómeno é explicado pela rotura da condição de crescimento planar expressa pela equação de Burton, Primm and Slichter (teoria BPS) [17]:

$$\frac{G}{v_f} \geq -\frac{mC_L}{D}(1-k_0) \quad (13)$$

na qual v_f é a velocidade de crescimento, m o declive da linha liquidus, C_L a concentração de soluto na fase líquida, D o coeficiente de difusão do soluto no fundido e k o coeficiente de segregação efectivo.

Para velocidades elevadas, o valor do primeiro termo da equação, relativo às condições experimentais, diminui, tornando-se menor que o termo da direita, relativo às características do material, favorecendo o desenvolvimento de células a partir da frente de solidificação.

Na condição de crescimento celular, o efeito da velocidade de crescimento traduz-se na variação do espaçamento intercelular, revelado pela diminuição do diâmetro dos cristais com o aumento da velocidade de crescimento, figura 19. O avanço rápido da zona fundida vai provocar diminuição do comprimento dos percursos de difusão e, por consequência, do comprimento de onda λ_i da condição de instabilidade planar, isto é, da distância intercelular como é descrito pela seguinte equação [27]:

$$\lambda_i \approx 2\pi \left(\frac{D\Gamma}{k\Delta T_0 v_f} \right) \quad (14)$$

na qual Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson e ΔT_0 o sobre arrefecimento.

No caso das fibras monocristalinas observa-se a presença de configurações lineares no seio do cristal, figura 19a e 19b, com aspecto semelhante a fronteiras de grão “interrompidas”. Estas imperfeições provavelmente corresponderão a segregações que ocorreram durante o processo de cristalização. Estes cristais são também os que apresentam maiores desvios de valores de parâmetro de rede, tabela 5, relativamente aos valores teóricos (ficha JCPDS 04-009-3667), revelando estarem sob um estado de tensão residual superior ao das amostras policristalinas. Este facto explicará a presença de um maior número de fissuras internas quando se observa as fibras crescidas a menor velocidade à transparência.

Os espectros de Raman confirmam a natureza cristalinas das fibras, tendo em conta a boa definição das bandas e a reprodução do que se encontra na literatura [22-24]. Em amostras crescidas a velocidades maiores, verificou-se um aumento da luminescência, manifestada num incremento da intensidade da linha de base. Isso pode dever-se a uma maior concentração de defeitos estruturais, particularmente fronteiras de grão.

Na tabela 10, é perceptível que as bandas encontradas estão todas referenciadas na literatura correspondendo a modos de vibração da mulite activos em Raman. Os espectros obtidos não foram filtrados e têm boa relação sinal ruído quando comparados com os referidos na literatura. O alargamento dos picos de Raman segundo Michel deve-se a uma maior aleatoriedade por parte dos átomos de alumínio e silício nos tetraedros da rede cristalina e à simetria transaccional na presença de lacunas de oxigénio [23].

Tabela 10: Comparação entre as bandas encontradas nos espectros de Raman das fibras crescidas por LFZ e resultados apresentados na literatura. Estabelece-se ainda a associação das bandas aos modos de vibração da rede [22-24].

Posição das bandas (cm ⁻¹)				Modos de vibração da rede Ref. [22]
Fibras crescidas por LFZ	Ref [24]	Ref [23]	Ref [22]	
313	315	310		
412		410		
	460		482	Flexão da ligação Si-O (SiO ₄)
			578	Flexão da ligação Al-O (AlO ₆)
615	611	610	620	Alongamento da ligação Al-O (AlO ₆)
727		710	737	Flexão da ligação Al-O (AlO ₄)
			828	Alongamento da ligação Al-O (AlO ₆)
873		880	909	Alongamento da ligação Al-O (AlO ₄)
960	962	960	988	Alongamento da ligação Si-O (SiO ₄)
		1040		
1138			1131	Alongamento da ligação Si-O (SiO ₄)
		1160	1168	Alongamento da ligação Al-O (AlO ₄)

Tendo em conta os espectros de Raman obtidos na mesma fibra em duas posições diferentes (0° e 90°), figura 25, e estando o feixe laser polarizado linearmente, é possível constatar que a variação da estrutura dos espectros evidencia uma natureza fortemente anisotrópica destas fibras. Assim, ao posicionar a fibra segundo um ângulo diferente, será alterado o ângulo do campo eléctrico (\vec{E}) incidente em relação à orientação cristalográfica da fibra. Comparando os resultados obtidos com aqueles que se mostram na figura 29, que correspondem a um estudo de espectroscopia de Raman com análise de polarização, pode estabelecer-se uma correspondência entre as bandas da figura 25 e as da figura 29.

Assim sendo, o espectro obtido na posição 0° corresponde a $\vec{E} \parallel [100]$, enquanto que o de 90° corresponde a $\vec{E} \parallel [001]$. Esta análise de Raman corrobora os resultados das curvas de oscilação, figura 16-18, as quais revelaram que os cristais se encontram orientados com o eixo de crescimento [001].

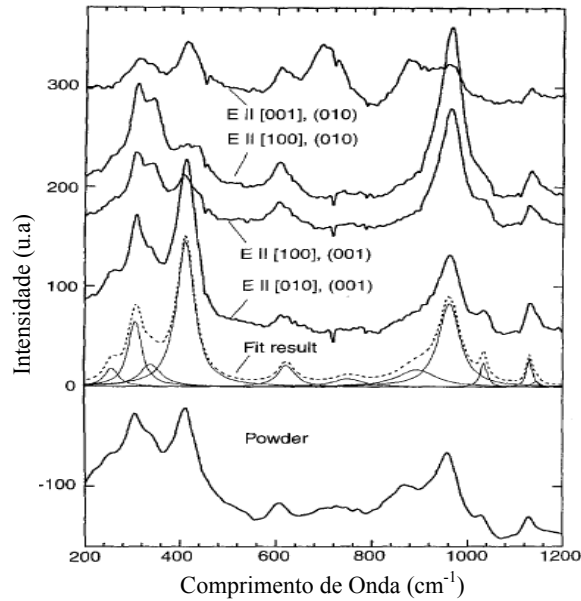


Figura 29: Espectros de Raman com diferentes polarizações em mulite monocristalina 2/1, com o campo eléctrico paralelo às direcções [001] e [010]. Em baixo, mostra-se um espectro do material pulverizado, para comparação [23].

5.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das fibras de mulite desenvolvidas neste trabalho revelam uma dependência, ainda que não muito significativa, da sua natureza mono ou policristalina, em particular da resistência à flexão e da tenacidade à fractura. Ambas as propriedades apresentam valores mais baixos nas fibras monocristalinas, figuras 26a e 28b, as crescidas à menor velocidade. Esta tendência é provavelmente consequência da fragilidade intrínseca destas fibras, resultante do maior estado de tensão residual que apresentam, como referido. A maior concentração de fissuras nestas fibras, ou defeitos internos denominados como “segregações lineares” a propósito das figuras 19a e 19b, determina que as mesmas apresentem uma resistência à flexão inferior, figura 26a. Na literatura não existem resultados de resistência à flexão de fibras crescidas por fusão de zona com laser ou outra qualquer técnica com os quais se possa estabelecer uma comparação directa. Sayer e Farmer (1995) publicaram resultados de resistência à tracção à temperatura ambiente, em fibras monocristalinas e policristalinas de mulite 3/2, cujos valores estão compreendidos no intervalo 550-630MPa para as fibras de mulite após um primeiro crescimento, tendo observado um aumento significativo após um segundo crescimento a partir das mesmas, 1043-1442MPa [16]. Nesse mesmo trabalho, Sayir e os seus colaboradores compararam estes resultados com os de fibras de mulite 2/1 crescidas pela técnica de “*Edge-defined film-fed growth*” (EFG) tendo verificado que estas possuem resistência à tracção da ordem dos 812MPa, figura 30.

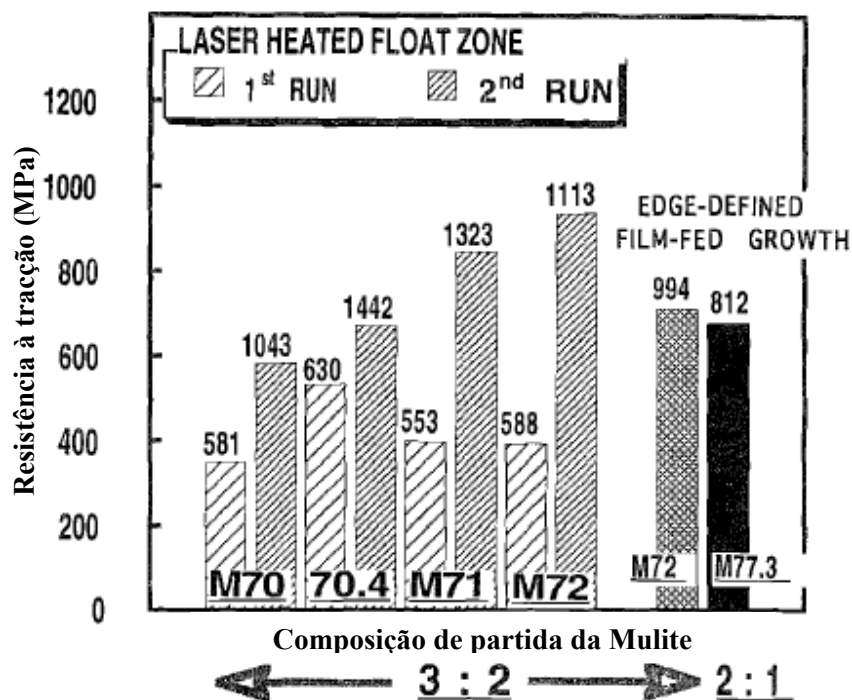


Figura 30: Resultados da resistência à tracção publicados por Sayir e tal., relativos à média dos ensaios realizados em dez fibras crescidas por “*Laser Heated Float Zone*” (LHFZ) com recurso a uma ou duas passagens. Os valores obtidos são ainda comparados com fibras crescidas por “*Edge-Defined Film-Fed Growth*” (EFG). [16].

Os valores médios de σ do presente trabalho situam-se nesta ordem de grandeza, ressaltando-se que para materiais cerâmicos a resistência à flexão é superior à resistência à tracção. No entanto, se se considerar o melhor resultado obtido neste trabalho ($\sigma=1060\text{MPa}$), e tendo em consideração que apenas se efectuou um crescimento, fica evidente que é possível crescer fibras com boas propriedades mecânicas se for ultrapassado o problema da reprodutibilidade de crescimento das fibras. Note-se que, apesar de se terem escolhido para os testes mecânicos o conjunto das cinco melhores fibras para cada uma das velocidades de crescimento, estas apresentam ainda pequenos defeitos superficiais e internos, o que leva a uma grande dispersão nos resultados finais. Na verdade, os resultados de Sayir et al. foram obtidos em fibras de diâmetros mais reduzidas, o que conduz a menor estado de tensão interna e consequentemente a uma menor concentração de defeitos críticos, como decorre da estatística de Weibull que descreve o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos. É sabido da literatura que, à medida que o diâmetro dos cristais se aproxima do máximo possível por LFZ, o estado de tensão aumenta [29]. Por isso, deve-se salientar que as fibras crescidas neste trabalho são significativamente maiores ($D\sim 1,5\text{mm}$) que as fibras crescidas por Sayir et al. que apresentam um diâmetro cerca de dez vezes menor.

A figura 28b revela que a tenacidade à fractura das fibras policristalinas é cerca 40% superior à das fibras monocristalinas. A análise das fotomicrografias das indentações, 27, torna visível que as

fissuras são mais compridas na direcção do eixo da fibra, o que é representativo da grande anisotropia das fibras. Estas figuras revelam ainda que as fronteiras de grão actuam como elementos dispersivos para a fissuração quando esta nelas incide perpendicularmente. Por outro lado, as fissuras longitudinais tendem a acompanhar os limites de grão, como é visível no desvio do respectivo percurso apresentado na figura 27c. Nas fibras crescidas a 10mm/h parece haver uma tendência para as fissuras apresentarem igual comprimento nas quatro direcções.

Na literatura não existem valores de tenacidade à fractura para fibras de mulite crescidas por fusão de zona com laser, ou crescidas por outra técnica qualquer a partir de um fundido. Kanzaki et al. (1985) apresentaram para a tenacidade à fractura da mulite cerâmica o valor de $2,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{-0,5}$ [10]. Os resultados obtidos no presente trabalho são substancialmente superiores. Uma possível explicação para isso é o facto dos materiais cerâmicos sinterizados apresentarem um elevado número de fronteiras de grão e de segundas fases que poderão acentuar a sua fragilidade.

Relativamente ao módulo de Young e à microdureza, estas propriedades não variam com o carácter mono ou policristalino das fibras, figuras 26b e 28a. No caso da microdureza seria de esperar um aumento do seu valor na presença de um maior número de fronteiras de grão, caso das fibras policristalinas, o que efectivamente não se observou. Este resultado poderá advir da natureza frágil das fronteiras de grão, a qual pode contrariar este efeito, como muitas vezes se observa em materiais cerâmicos [25]. Os valores de dureza obtidos neste trabalho são próximos dos valores publicados na literatura para a mulite 2/1 mono e policristalina, tabela 9. O mesmo se passa para o valor do módulo de Young o qual é da ordem de grandeza do valor teórico registado na literatura, $224,7\text{GPa}$ [10].

6. Conclusões

O objectivo principal do presente trabalho foi alcançado, uma vez que se conseguiram crescer fibras de mulite de composição nominal 2/1 pela técnica de fusão zona com laser, não obstante as diversas dificuldades que tiveram de ser ultrapassadas. As alterações introduzidas ao longo do trabalho, nomeadamente crescer fibras no sentido descendente e com rotações cada vez menores revelaram-se muito importantes para garantir uma maior estabilidade durante o processo de crescimento, e consequentemente obter fibras de melhor qualidade.

As fibras crescidas à menor velocidade (10 mm/h) revelaram-se monofásicas ($\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_{4,9}$) e monocristalinas, como comprovaram os resultados de difracção de raios-X, em particular as curvas de oscilação. As fibras crescidas a velocidades maiores (40 e 100mm/h) são policristalinas com um elevado grau de textura, como demonstram as análises de SEM, DRX e espectroscopia Raman. Em todas as fibras a direcção preferencial de crescimento dos cristais é [001]. Nas fibras crescidas a 40 e 100mm/h foi identificada, por EDS nas fronteiras de grão, uma segunda fase rica em silício que não foi possível identificar por difracção de raios-X, possivelmente pelo facto de apresentar uma vítrea, como sugerem outros trabalhos já publicados.

Do ponto de vista tecnológico, é ainda de salientar, o facto de se ter conseguido neste trabalho produzir fibras monocristalinas utilizando precursores e sementes extrudidas a partir de pós e não de sementes monocristalinas.

Os resultados das propriedades mecânicas revelam uma elevada dispersão de valores, o que resulta dos defeitos internos e superficiais que as fibras apresentam, bem como do estado de tensão residual, como provado pelo desvio nos parâmetros de rede determinados relativamente ao valor teórico. Contudo é de salientar que os valores mais elevados apresentados por algumas fibras, nomeadamente 579MPa e 1060MPa para fibras mono e policristalinas de diâmetro apreciável, revelam um potencial de aplicação mecânica se a reprodutibilidade for melhorada.

No caso da microdureza e do módulo de Young, os valores encontrados são semelhantes aos publicados na literatura, não revelando, contudo, uma dependência com o carácter mono ou policristalino. Os valores obtidos para a tenacidade à fractura das fibras são superiores aos publicados para a mulite sinterizada, situando-se no intervalo $4,9\text{-}6,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{-0,5}$, o que é atribuído à menor concentração de segundas fases e área de fronteiras de grão.

Como trabalho futuro seria importante minimizar ao máximo a presença de fissuras e tensões residuais, bem como os defeitos superficiais que as fibras apresentam. Para cumprir esse objectivo é ainda necessário continuar a investigar o efeito dos parâmetros experimentais de crescimento.

Relativamente às propriedades mecânicas, em particular a resistência à flexão, esta deveria ser avaliada a diferentes temperaturas, uma vez que a mulite desperta maior interesse a temperaturas elevadas.

Com base no trabalho realizado por Sayir e atendendo a que as fibras de mulite crescidas no presente trabalho no sentido descendente não apresentam porosidade, seria interessante estudar a possibilidade de utilizar estas fibras como precursor de um segundo crescimento e avaliar o seu efeito na estrutura e no comportamento mecânico.

Durante a análise por espectroscopia Raman foi identificado um comportamento significativamente diferente na luminescência em função da velocidade de crescimento, como já foi referido anteriormente. Concretamente, e como mostra a figura 31, a luminescência aumenta com a velocidade de crescimento das fibras. Esta característica permite antever um comportamento como guia de onda, aplicação ainda não explorada para as fibras de mulite. Deste modo, seria interessante realizar-se um estudo detalhado das propriedades ópticas das fibras de mulite crescidas por LFZ.

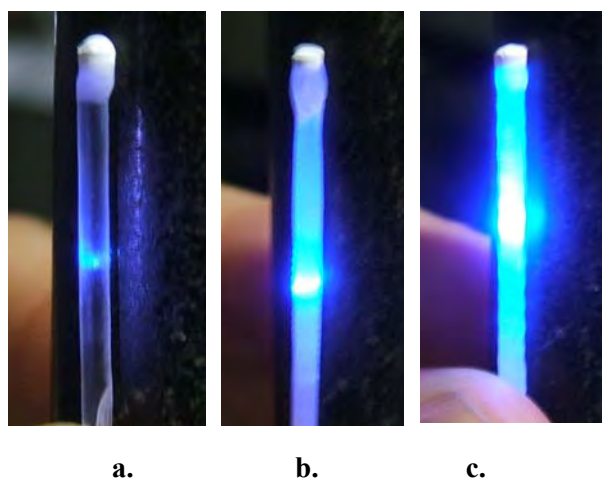


Figura 31: Fotografias de três fibras de mulite crescidas a 10mm/h (a), 40mm/h (b) e 100mm/h (c) quando iluminadas com um feixe laser de 325nm.

7. Bibliografia

- [1]. J. Pask, K. Okada; H. Schneider, *Mullite and Mullite Ceramic*. 1994, West Sussex, England: John Wiley & Sons.
- [2]. J. Anggono, *Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis*. J. Teknik Mesin, 2005. 7: p. 1 - 10.
- [3]. X. Kong., J. Wu, *Rectangular Single-Crystal Mullite Microtubes*. Adv. Mater, 2003. 15: p. 1445 - 1449.
- [4]. S. Somiya, R. Davis, J. Pask, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ceramic Transactions. Vol. 6. 1990, Ohio: The American Ceramic Society.
- [5]. R. Angel, C. Prewitt, *Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure*. American Mineralogist, 1986. 71: p. 1476 - 1482.
- [6]. D. Mazza, S. Ronchetti, A. Costanzo, *Atomistic simulations on mullite $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$ in a variable range of composition*. J. Europ. Ceram. Soc., 2008. 28: p. 367–370.
- [7]. J. Holm, *Modelling of mulite solid-solutions in the system Al_2O_3 - SiO_2* . J. Min. Met., 2002 . 38: p.1 – 2.
- [8]. H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, *Structure and properties of mullite - A review*. J. Europ. Ceram. Soc., 2008. 28: p. 329–344.
- [9]. R. Angel, *Substructure and superstructure of mullite by neutron diffraction*. American Mineralogist, 1991. 76: p. 332 - 342.
- [10]. H. Schneider, S. Komarneni, *Mullite*. 1.^a Edição ed. 2005, Weinheim: Wiley-VCH.
- [11]. J. Shackelford, R. Doremus, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing* 2008, New York: Springer Science.
- [12]. P. Rudolph, T. Fukuda, *Fiber Crystal Growth From the Melt*. Cryst. Res. Technol., 1999. 34: p. 3—40.
- [13]. E. Andreeta, J. Rodrigues, M. Andreeta, F. Agulló-Rueda, A. Hernandez, *Solidificação direcional do eutético Al_2O_3 / $GdAlO_3$ por fusão a laser*. Cerâmica, 2002. 48: p. 305.
- [14]. M. Andreeta, E. Andreeta, A. Hernandez, R. Feigelson, *Thermal gradient control at the solid-liquid interface in the laser-heated pedestal growth technique*. J. Crystal Growth, 2002. 234: p. 759–761.
- [15]. D. Yoon, *Crystal growth of the oxide fiber single crystal for optical applications*. Opto-Electronics Review, 2004. 12: p. 199 - 212.
- [16]. Ali Sayir; Serene Farmer, *Directionally Solidified Mullite Fibers*. Materials Research Society, V365. p.11-20.
- [17]. F. M. Costa, PhD. Thesis, *Recristalização e supercondutividade de fibras do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O processadas por fusão de zona com laser*. Universidade de Aveiro, 1996.

- [18]. W. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 5^a Edition ed, ed. J.W. Sons. 2001, New York.
- [19]. S. Tekeli, *Fracture toughness (K_{IC}), hardness, sintering and grain growth behaviour of 8YSCZ/ Al_2O_3 composites produced by colloidal processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **391**: p. 217–224.
- [20]. C. Ruscher, S. Mileiko, H. Schneider, *Mullite single crystal fibres produced by the internal crystallization method (ICM)*. J. Europ. Ceram. Soc., 2003. **23**: p. 3113 - 3117.
- [21]. W. Kriven, J. Palko, S. Sinogeikin, J. Bass, A. Sayir, G. Brunauer, H. Boysen, F. Frey, J. Schneider, *High Temperature Single Crystal Properties of Mullite*. J. Europ. Ceram. Soc., 1999. **19**: p. 2529-2541.
- [22]. D. Volla, P. Angerer, A. Berana, H. Schneider, *A new assignment of IR vibrational modes in mullite*. Vibrational Spectroscopy, 2002. **30**: p. 237 - 243.
- [23]. C. Ruscher, *Phonon spectra of 2:1 mullite in infrared and Raman experiments*. Phys Chem Minerals, 1996. **23**: p. 50 - 55.
- [24]. N. Liem, G. Sagon, V. Quang, H. Tan, P. Colomban, *Raman study of the microstructure, composition and processing of ancient Vietnamese (proto)porcelains and celadons (13–16th centuries)*. J. Raman Spectrosc., 2000. **31**: p. 933 - 942.
- [25]. R. MacCrone, *Treatise on materials science and technology*, vol. 11, 1977, Academic press, New York
- [26]. Manual do sistema de ensaios mecânicos da marca Zwick, modelo BT1-FR020TN.A50.
- [27]. W. Kurz, D. Fisher, *Fundamentals of solidification*. 1^a Edição. 1984, Trans Tech Publications.
- [28]. Conversion Table of commonly used pressure units, WIKA Alexander Wiegand GmbH & Co. KG.
- [29]. J. C. Brice, *The cracking of Czochralski-grown crystals*. J. Crystal Growth, 1977. **42**: p.427-430.